

STUDIEN ZU KONFORMATIONSÄNDERUNGEN VON ALKYLKETTEN
IN BIMOLEKULAREN SCHICHTEN LANGKETTIGER
N-ALKYLVERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt
von
Stephan Fitz
aus
Eger

M ü n c h e n

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1977

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1973 bis September 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß. Ihm danke ich herzlich für das entgegengebrachte Interesse und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. Lagaly danke ich für viele wertvolle Hinweise und seinen freundschaftlichen Rat.

Für die Mithilfe bei der Durchführung der kalorimetrischen Messungen im Rahmen ihrer Zulassungsarbeiten danke ich Frl. Gerstner und Herrn Wolferstetter.

Danken möchte ich auch meinen Freunden und Kollegen für Ratschläge, Aufmunterungen und die vielen Kleinigkeiten, die zur Fertigstellung der Arbeit wesentlich beitrugen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.1. Inhaltsübersicht	1
1.2. Problemstellung	7
2.1. Die verwendeten Modellsysteme	11
2.1.1. Glimmerartige Schichtsilicate	11
2.1.2. n-Alkylammonium-Schichtsilicate	16
2.1.3. n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium- -Schichtsilicaten	19
2.2. Materialien und Methoden	21
2.2.1. Die verwendeten glimmerartigen Schicht- silicate	21
2.2.2. Die verwendeten n-Alkylammoniumchloride	24
2.2.3. Die verwendeten n-Alkanole	25
2.2.3.1. Darstellung Brom-substituierter n-Alkanole ..	25
2.2.4. Darstellung homoionischer n-Alkylammonium- Schichtsilicate	28
2.2.5. Darstellung der n-Alkanolkomplexe der n-Alkylammonium-Schichtsilicate	30
2.2.6. Röntgenographische Untersuchungen	31
2.2.6.1. Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer	31
2.2.6.2. Röntgenographische Untersuchungen mit dem Diffraktometer	32
2.2.7. Kalorimetrische Untersuchungen	34
2.2.7.1. Das verwendete Kalorimeter	34
2.2.7.2. Herstellung und Vorbereitung der Proben für kalorimetrische Messungen	36

2.2.7.3.	Durchführung der Messung der spezifischen Wärme	37
3.	Ergebnisse und Diskussion	42
3.1.	Struktur der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten bei Raumtemperatur (Alkanole und Kationen mit jeweils gleicher Kettenlänge)	42
3.2.	Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen einiger n-Alkylammonium-Beidellite (Alkanole und Kationen mit gleicher Kettenlänge)	47
3.2.1.	Beschreibung der auftretenden Phänomene	47
3.2.2.	Die β -Phasen	49
3.2.3.	Versuch der Deutung der sprunghaften Schichtabstandsänderungen innerhalb der β -Phasen durch Änderung des Neigungswinkels der n-Alkylketten	51
3.2.4.	Deutung der Schichtabstandsänderungen innerhalb der β -Phasen mit Konformationsänderungen in den Alkylketten	56
3.2.4.1.	Das Rotationspotential einer C-C-Bindung	56
3.2.4.2.	Isolierte gauche-Bindungen im Kettenbündel ..	57
3.2.4.3.	Isolierte gauche-Bindungen an den Kettenenden	59
3.2.4.4.	Die Pechhold-Kinken	60
3.3.1.	Die kritische Kinkzahl	63

3.3.2.	Vergleich der beobachteten kritischen Kinkzahl mit den über Volumenbetrachtungen berechneten kritischen Kinkzahlen für β -Phasen	68
3.4.	Thermodynamische Diskussion der Kinkenumwandlungen	71
3.5.	Anordnungsmöglichkeiten der Kinken zueinander	82
3.5.1.	Verteilung von Kinken in einer monomolekularen Schicht	83
3.5.2.	Verteilung von Kinken in Bilayers	86
3.5.3.	Einbau einer zweiten Kinke	89
3.5.4.	Anordnung der Kinken in Kinkblöcken und Anordnungsmöglichkeiten der Kinkblöcke	90
3.6.	n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit unterschiedlicher Kettenlänge der Kationen und der Alkanole ($n_a \neq n_c$)	95
3.7.	Einfluß der Schichtladung auf den Schichtabstand bei Systemen mit $n_a \neq n_c$	103
3.8.	Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten mit Alkanolen und Alkylammoniumkationen unterschiedlicher Kettenlänge ($n_a \neq n_c$)	109
3.9.	Das Kinkinkrement δ_z	119
3.10.	Die α -Phasen	122

3.10.1.	Zur Struktur der α -Phasen der n-Alkanol- komplexe von n-Alkylammonium-Beidellit mit gleich langen Ketten der Alkanole und Kationen ($n_a = n_c$)	129
3.10.1.1.	Deutungsversuch der α -Phasen mit geneigten Alkylketten	130
3.10.1.2.	Deutung der α -Phasen durch besondere Konformationen der Alkylketten	132
3.10.2.	α -Phasen bei n-Alkanolkomplexen von n-Alkyl- ammonium-Beidellit mit ungleich langen Ket- ten der Alkanole und Kationen ($n_a \neq n_c$)	141
3.11.	Die γ - und die δ -Phasen	145
3.11.1.	Beschreibung der Systeme	145
3.11.2.	Zur Stöchiometrie der γ - und der δ -Phasen ..	153
3.11.3.	Zur Struktur der γ - und δ -Phasen	154
3.11.3.1.	Monomolekulare Schichten senkrecht stehender Alkanolketten	157
3.11.3.2.	Kettenfaltung	160
3.12.	Kalorimetrische Verfolgung der Phasenum- wandlungen β_1/β_{i+1} , β/α , α_1/α_2 und γ/β	164
3.12.1.	Spezifische Wärme des n-Tetradecanolkom- plexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit ..	166
3.12.2.	Spezifische Wärme des n-Dodecanolkomplexes des n-Dodecylammonium-Beidellits	167
3.12.3.	Spezifische Wärme des n-Dodecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit	170

3.12.4.	Spezifische Wärme des n-Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit	173
3.12.5.	Die mit den Phasenumwandlungen verbundenen Enthalpie- und Entropieänderungen	174
3.12.6.	Diskussion der Umwandlungsgröße für β_1/β_{i+1}	177
3.12.7.	Folgerungen für die β/α -Umwandlungen aus röntgenographischen und kalorimetrischen Messungen	179
3.13.	Einfluß von Verunreinigungen und Brom-Substituenten in den Alkanolen auf die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes	181
3.13.1.	Hysteresee bei dem n-Eicosanolkomplex von n-Decylammonium-Beidellit	181
3.13.2.	Komplexbildung eines Alkanolkomplexes mit einem n-Alkan	184
3.13.3.	Einfluß von Brom-Substituenten auf die Umwandlungstemperaturen und Existenzbereiche einzelner Phasen	188
3.14.	Versuche zur Aufstellung von Phasendiagrammen bei Alkanolkomplexen von Alkylammonium-Schichtsilicaten	195
3.15.	Versuch zur Bestimmung der eindimensionalen Elektronendichteverteilung im Schichtzwischenraum des 11-Brom-undecanol-1-Komplexes von n-Decylammonium-Vermiculit	204
4.	Anhang	209
4.1.	Tabellen	209
4.2.	Abbildungen	217

1.1. Inhaltsübersicht

Die Frage, ob in geordneten Verbänden langkettiger Alkylverbindungen nur statistische oder regelmäßige Defekte auftreten, und welcher Art diese Defekte sind, spielt für das Verständnis von Eigenschaften kristalliner oder teilkristalliner Polymerer und von Membranen eine wichtige Rolle.

In der Literatur wurden in diesem Zusammenhang zunächst die nur vage definierten Reneker-Defekte¹⁾ oder Kinken^{2,3)}, später die exakt definierten Pechhold-Kinken^{4,5)}, d.h. definierte Kombinationen von gauche-trans-gauche-Bindungen, diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, solche Defekte an Modellsystemen experimentell nachzuweisen, und ihre Eigenschaften zu studieren. Als Modellsysteme wurden n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten verwendet.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

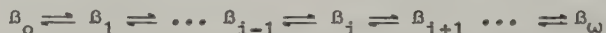
1. In den Modellsystemen sind die Alkylketten bei gleicher Kettenlänge der Alkylammoniumkationen und der Alkanole in bimolekularen Schichten mit der Längsachse der Ketten senkrecht zu den Silicatschichten ("Bilayers") angeordnet. Die Alkylketten haben all-trans-Konformation. Komplexe mit dieser Struktur werden als β_o -Phasen bezeichnet.

2. Solche bimolekularen Anordnungen erhält man auch mit unterschiedlich langen Alkylketten in den Kationen und den Alkanolen. In diesem Fall enthalten die "Bilayers" in den Schichtzwischenräumen zusätzlich Löcher bekannter Größe und Konzentration. Dies hängt damit zusammen, daß in Richtung

der Schichtnormalen alle möglichen Kettenpaarungen (Kationenkette + Kationenkette, Kationenkette + Alkanolkette und Alkanolkette + Alkanolkette) statistisch auftreten. Die Abstände bei niedriger Temperatur werden durch die häufigste lange Kettenkombination bestimmt. Die häufigste Paarung ist immer Alkanolkette + Alkanolkette (60 - 80 % aller Paare). Ist die Alkanolkettenlänge größer als die des Kations, bestimmt sie grundsätzlich den Schichtabstand. Ist die Kationenkettenlänge größer, dann bestimmt die Paarung Alkanolkette + Kationenkette den Schichtabstand.

Eine deutliche Abweichung in der Häufigkeit der Paarungen liegt bei dem Schichtsilicat Vermiculit vor; bei ihm ist die Paarung Alkanolkette + Alkanolkette mit 42 % etwa gleich häufig wie die Paarung Alkanolkette + Kationenkette.

3. Bei Zufuhr thermischer Energie gehen die Alkanolkomplexe Phasenumwandlungen ein nach:



Dabei bleibt die Zusammensetzung der Komplexe unverändert. Die Phasenumwandlungen sind durch eine sprunghafte Verkürzung des Schichtabstandes mit steigendem i charakterisiert. Sie sind reversibel.

4. Die Phasenumwandlungen $\beta_{i-1} \rightleftharpoons \beta_i \rightleftharpoons \beta_{i+1}$ hängen mit der Bildung von Kinkisomeren in den Alkylketten zusammen. Durch systematische Untersuchungen ergaben sich für Kinken folgende Eigenschaften:

a) Das experimentell gefundene Kinkinkrement, d.h. die Änderung der Kettenlänge in der Projektion auf die Kettenlängsachse, liegt zwischen 0,6 und 1,4 Å. Der am häufigsten

gefundene Wert beträgt $1,0 \text{ \AA}$. Dies spricht für das Vorliegen von Pechhold-Kinken. Das theoretische Inkrement für eine derartige Kinke beträgt $1,265 \text{ \AA}$. Läßt man Energiedissipation entlang der Kette zu, dann errechnet sich für eine Kinke im Kettenbündel von Polyäthylen $\Delta l = -1,02 \text{ \AA}$ ^{72,73}). Die experimentell gefundenen Werte deuten auf eine Energiedissipation als Folge des Kraftfeldes der benachbarten Alkylketten und des van-der-Waals-Feldes der parallel liegenden Silicatschichten hin.

b) Die höchste Kinkzahl, jeweils in den β_{ω} -Phasen erreicht, wurde mit $0,22 \text{ Kinken}/(-\text{CH}_2-)_2$ bei n-Octadecylketten und mit $0,2 \text{ Kinken}/(-\text{CH}_2-)_2$ bei n-Decylketten gefunden. Sie hängt geringfügig von der Alkylkettenlänge ab. Diese Abhängigkeit kann über eine einfache Volumbetrachtung gedeutet werden. Pechhold hat für kristallines Polyäthylen aus thermodynamischen Daten einen kritischen Wert abgeschätzt und gibt $0,5 \text{ Kinken}/(-\text{CH}_2-)_2 \text{ an}$ ⁵⁶). Über diesen kritischen Wert hinaus werden auch bei weiterer Zufuhr von thermischer Energie keine zusätzlichen Kinken mehr eingebaut; es ändert sich dann die Zusammensetzung und mit ihr die Struktur.

c) Die Umwandlungstemperaturen der β_i/β_{i+1} -Umwandlungen lassen sich bei Systemen mit gleicher Kettenlänge der Alkanole und der Alkylammoniumkationen bei geeigneter Parameterwahl nach der Defekttheorie des einphasigen Vorschmelzens von n-Paraffinen ⁶³⁻⁶⁶) annähernd berechnen.

d) Jede β_i/β_{i+1} -Umwandlung ist durch eine Anomalie im Verlauf der spezifischen Wärme charakterisiert. Die Anomalien haben die Gestalt eines spiegelbildlichen Λ . Durch Integration

der c_p/T -Kurven wurden Umwandlungsenthalpien (2,85 - 5,02 kJ/mol) und daraus Umwandlungsentropien (8,3 - 16,0 J/grad mol) ermittelt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den aus den Rotationspotentialen von Alkylketten abgeschätzten Werten⁵⁸⁾ unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Energie, die durch die unterschiedliche Packungsdichte bestimmt wird, gut überein. Durch die Zunahme der Packungsdichte wird bei der Umwandlung van-der-Waals-Energie gewonnen, so daß die Umwandlungsenthalpien kleiner werden müssen.

e) In n-Alkylketten, die weniger als acht Kohlenstoffatome enthalten, werden offensichtlich keine Kinken eingebaut. Messungen bei tiefen Temperaturen sind allerdings nur punktuell durchgeführt worden, so daß diese Aussage nicht als endgültig gelten kann.

5. a) Die Überschreitung der kritischen Kinkzahl hat eine drastische Änderung der Stöchiometrie zur Folge. Es wird Alkohol aus dem Schichtzwischenraum nach außen abgegeben. Die mittlere Alkylkettenzahl pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit sinkt von 2,03 auf etwa 1,3. In der dabei entstehenden α -Phase ist der Schichtabstand erheblich niedriger.

b) Wie aus Messungen der spezifischen Wärme zu erkennen ist, erfolgt die β_ω/α_1 -Umwandlung stufenweise. Es läßt sich allerdings nicht entscheiden, ob diese Stufen mit der Bildung zusätzlicher Kinken erster Ordnung in rascher Folge zusammenhängen, oder ob sich die Kinken der β_ω -Phase schrittweise in Kinken höherer Ordnung umwandeln.

c) Die β/α -Umwandlung läßt sich nicht als einfacher Aufschmelzvorgang deuten, denn auch innerhalb der α -Phasen werden noch

reproduzierbare Phasenumwandlungen $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_i \dots$ beobachtet.

6. Die Struktur der α -Phase konnte nicht eindeutig geklärt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um geordnete Defektstrukturen mit je einer isolierten gauche-Bindung pro Kette. Man kann hier von Gaucheblockstrukturen sprechen.

7. Die Temperatur der β/α Umwandlung hängt von der Länge der Alkylketten ab. Bei unterschiedlichen Kettenlängen der Alkane und Kationen sind die jeweils kürzeren Ketten maßgebend für die Umwandlungstemperatur.

8. In Komplexen mit n-Alkanolen, deren Kettenlänge sehr viel größer ist als die der Kationen, liegen bei Raumtemperatur Phasen vor, deren Zusammensetzung von der einer β -Phase abweichen. Ihr Schichtabstand ist wesentlich kleiner als der einer β_o -Phase. Bei einem dieser Komplextypen (γ -Phase) liegt der Schichtabstand bei Raumtemperatur unterhalb dem einer entsprechenden α -Phase, bei einem anderen Komplextyp (δ -Phase) liegt der Schichtabstand bei Raumtemperatur zwischen dem der α - und dem einer hypothetischen β_o -Phase. Bei allen diesen Komplextypen wird bei hoher Temperatur eine α -Phase ausgebildet. Bei γ -Phasen können vor der Umwandlung in die α -Phase β_i -Phasen auftreten. Diese können beim Abkühlen z.T. bis zur β_o -Phase unterkühlt werden. Wahrscheinlich liegen in den γ -Phasen monomolekulare Schichten von Alkanolmolekülen vor, in denen die Alkanolmoleküle senkrecht zur Schichtebene stehen. Die d-Werte der δ -Phasen sprechen dafür, daß die langen Alkanolketten gefaltet sind.

9. Bei dem n-Hexacosanol-Komplex des n-Decylammonium-Beidellits gelang es, Hohlräume, die bei senkrecht in einer bimolekularen Schicht stehenden Ketten entstehen müßten, mit Pentadecan aufzufüllen, und dadurch eine Strukturänderung des sonst in der δ -Phase existenten Komplexes zu erzwingen. Es bildet sich eine Pseudo- β -Phase aus, die sich bei höherer Temperatur in eine " α "-Phase umwandelt. Dieser Komplex läßt sich in gewisser Weise als eine n-Pentadecan-Einschlußverbindung auffassen.

10. Bei dem n-Eicosanolkomplex des n-Decylammonium-Beidellits konnte eine echte reversible Hystereseerscheinung bei der γ/α -Umwandlung beobachtet werden. Hystereseerscheinungen dieses Typs in "Bilayer"-Strukturen könnten in Membranen als Informationsspeicher Bedeutung haben⁹²⁾.

11. Bei geringeren Alkanolgehalten treten in den Schichtsilicaten weitere Typen von Alkanolkomplexen auf:

- a) zur Silicatschicht senkrecht stehende Monoschichten von Alkanolmolekülen und Alkylammoniumkationen,
- b) flachliegende Doppelschichten der Alkylketten. Die CCC-Bindungsebene kann dabei in zwei Orientierungen zur Silicatschicht auftreten (senkrecht und parallel mit $\Delta d = 1 \text{ \AA}$).

Ob damit alle im Zustandsdiagramm n-Alkanol/n-Alkylammonium-Schichtsilicat auftretenden Phasen erfaßt sind, läßt sich wegen kinetischer Hemmungen bei der Darstellung einzelner Phasen nicht mit Sicherheit sagen.

12. Durch Einbau von voluminösen Substituenten in die "Bilayers", beispielsweise 9-Brom-n-Octadecanol, können die Temperaturen der β/α -Umwandlung stark herabgesetzt werden.

Es kann auch die Ausbildung neuer Phasen erzwungen werden. Dies erscheint modellhaft wichtig für die Untersuchung der Struktur von Lipid-Bilayers biologischer Membranen, wo man etwa durch "spin-labeling" oder durch Einführung anderer geeigneter Substituenten Informationen über die reale Struktur erhalten möchte.

1.2. Problemstellung

Konformationsänderungen in langkettigen Alkylverbindungen haben in letzter Zeit im Zusammenhang mit der Polymerchemie zunehmende Bedeutung erlangt. Bei kurzen Alkylketten oder in verdünnten Lösungen kann man ohne weiteres mit der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindung rechnen, weil die thermische Energie in ungeordneten Verbänden hoch genug ist, um das Rotationspotential zu überwinden. Im festen Zustand muß man dagegen mit Rotationsisomeren rechnen.

Bei der systematischen physikalischen Untersuchung von Hochpolymeren, insbesondere von Polyäthylen, ist man auf Relaxationsphänomene gestoßen, deren Deutung zur Annahme regelmäßiger Rotationsisomerer geführt hat. Als erster hat Reneker solche Defekte in die Diskussion eingeführt¹⁾, er hat aber offengelassen, welcher Art diese Defekte sein sollen. Die Relaxationsphänomene sollten mit dem Umklappen der Defekte verknüpft sein.

Erste experimentelle Hinweise auf das Vorliegen von mehr oder weniger periodischen Defekten hat Hoseman erhalten, der bei hochauflösenden elektronenmikroskopischen Unter-

suchungen "moire-pattern" erhalten hat, die er mit der Verschiebung einzelner Bereiche gegeneinander um definierte Beträge gedeutet hat^{2,3)}.

Ein konkreteres Bild entwarf später Pechhold⁴⁻⁹⁾ mit der Einführung klar definierter Konformationsfehler, die er als Kinken bezeichnet hat. Die Existenz von Pechhold-Kinken war lange Zeit umstritten, weil ein direkter Nachweis nicht gelang. Alle experimentellen Daten, die man als positiv hätte werten können, waren auch anders zu deuten. Die besondere Schwierigkeit im eindeutigen experimentellen Nachweis solcher regelmäßiger Rotationsisomerer liegt in der Auswahl geeigneter Modellsysteme. Bei Polyäthylen sind die kristallinen Bereiche so klein, daß etwa durch Beugungsmethoden nur wenige scharfe Interferenzen zu finden sind. Bei langkettigen n-Alkylverbindungen liegen die Ketten zunächst schräg, und beim Aufheizen tritt meistens kurz vor dem Schmelzpunkt eine Rotationsumwandlung ein¹⁰⁻¹³⁾. Einkristalle lassen sich dabei nur unter großen Schwierigkeiten erhalten, und man hat nur ein sehr enges Temperaturintervall zwischen Rotationsumwandlung und Schmelzpunkt zur Verfügung. Dazu kommt noch, daß sich die x,y-Parameter der C-Atome wegen der Rotation nur sehr ungenau angeben lassen. Auch hier können kaum eindeutige Aussagen gemacht werden.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war die Vermutung aufgetaucht, daß man in quellungsfähigen Schichtverbindungen, in denen man geordnete bimolekulare Schichten langkettiger Alkylverbindungen aufbauen kann, solche Defekte experimentell nachweisen kann¹⁴⁻¹⁷⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, solche Modellsysteme aufzubauen und systematisch zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurden als Träger für die Modellsysteme Schichtsilicate vom Typ des Montmorillonits verwendet. Zwischen diesen Schichten sollten bimolekulare Schichten von Alkylketten aufgebaut werden. Dies gelingt direkt, wenn man zunächst über Ionenaustauschreaktionen n-Alkylammoniumionen einführt¹⁸⁻²¹⁾. Bei Benetzung mit langkettigen Alkanolen werden auch diese zwischen die Schichten aufgenommen, und es bilden sich dann bimolekulare Strukturen¹⁴⁾. Ein solches Modell bietet zusätzlich den Vorteil, daß Alkanole und Kationen in unterschiedlicher Länge und unabhängig voneinander eingeführt werden können. Damit entstehen zwischen den Silicatschichten Fehler, welche durch die Schichtladung, die Konzentration und die Kettenlänge definiert sind. Es sollte versucht werden, in derartigen Modellsystemen diese Fehler experimentell eindeutig nachzuweisen.

Die nach Pechhold definierten Fehler (Kinken) müssen als Rotationsisomere stark temperaturabhängig sein. Ihr Auftreten ist mit einer Verkürzung der mittleren Kettenlänge und einer lateralen Verschiebung der beiden Teile seitlich der Kinke verknüpft. Die Verkürzung der Kette sollte sich durch röntgenographische Messung des Schichtabstandes nachweisen lassen, wenn die Kinkbildung sprunghaft gleichzeitig oder fast gleichzeitig in allen Ketten des Systems erfolgt. Wesentliches Problem war daher, solche Modellsysteme röntgenographisch temperaturabhängig zu untersuchen.

Mit dem positiven Nachweis solcher Umwandlungen war die Frage nach den thermodynamischen Daten wichtig. In diesem Zusammenhang wurden Messungen der spezifischen Wärme durchgeführt.

Darüberhinaus sollten systematische Untersuchungen des Einflusses der Schichtladung und der Kettenlängen auf Schichtabstände und Umwandlungstemperaturen ausgeführt werden.

2.1. Die verwendeten Modellsysteme

2.1.1. Glimmerartige Schichtsilicate²²⁻²⁴⁾

Die verwendeten Modellsysteme wurden mit glimmerartigen Schichtsilicaten aufgebaut. In diesen ist jedes Siliciumatom, wie in allen natürlichen Silicaten, tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Im Gegensatz zu den Gerüstsilicaten bilden aber nur drei dieser Sauerstoffatome Brücken zu den benachbarten Siliciumatomen aus. Dadurch entsteht ein zweidimensionales unendliches Gitter von verknüpften Tetraedern der Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Die nicht an der Bindung zwischen den Siliciumatomen beteiligten Sauerstoffatome sind so orientiert, daß sie sich bezüglich der Ebene der Siliciumatome alle auf einer Seite befinden (= Tetraederschicht). Jeweils zwei solche Schichten werden parallel zueinander über die zunächst nicht abgesättigten Sauerstoffatome durch ein-, zwei- oder dreiwertige Kationen miteinander verknüpft. Diese Kationen, welche eine oktaedrische Koordinationssphäre bevorzugen, werden mit OH-Gruppen koordinativ abgesättigt. So entsteht zwischen zwei Tetraederschichten eine Oktaederschicht $\text{Me}^{3+}(\text{O},\text{OH})_3$ bzw. $\text{Me}^{2+}(\text{O},\text{OH})_2$ und die kondensierte Schicht erhält die formale Zusammensetzung



Ist $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, so handelt es sich um das Silicat Talk, ist $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$, so liegt das Silicat Pyrophyllit vor.

Sind wie beim Talk alle durch die Verknüpfung der Si_4O_{10} -Bau-einheiten entstandenen Oktaederlücken durch zweiwertige Kationen besetzt, spricht man von trioktaedrischen Schichtsili-

caten. Sind wie beim Pyrophyllit $\frac{2}{3}$ dieser Lücken besetzt, spricht man von dioktaedrischen Schichtsilicaten. Di- und trioktaedrische Baueinheiten lassen sich experimentell einfach durch die Bestimmung der b-Achse unterscheiden.

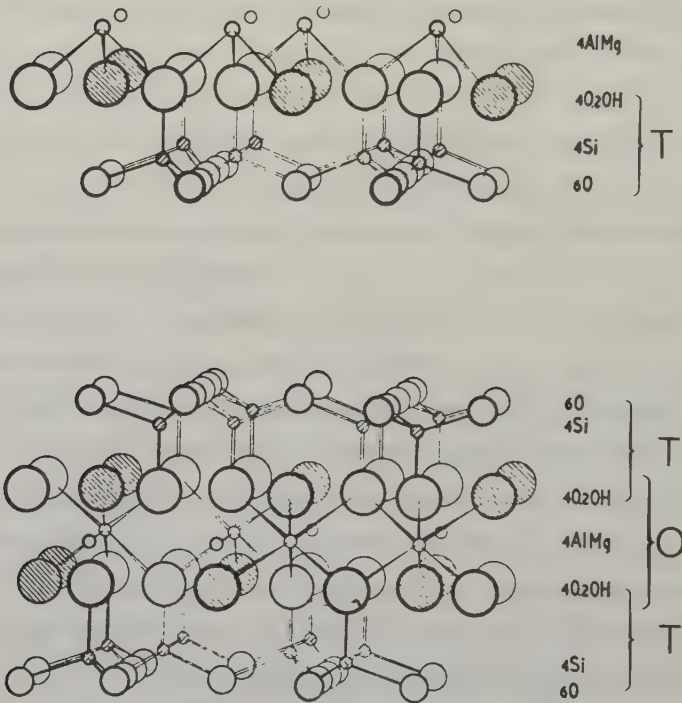


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Schichtsilicates²²⁾ nach Hofmann, Endell, Wilm²⁵⁾, Marshall²⁶⁾, Maegdefrau²⁷⁾ und Hendricks²⁸⁾.

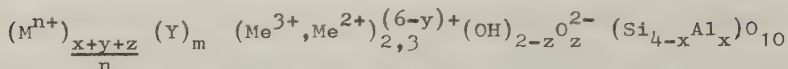
T = Tetraederschicht; O = Oktaederschicht.

Diese Silicate stellen zweidimensionale Makromoleküle dar; das Gerüst dieser Moleküle ist starr (Abb. 1). Mehrere zweidimensionale Makromoleküle lagern sich parallel übereinander. Die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Schichten sind nur schwach, woraus eine leichte Spaltbarkeit dieser Silicate resultiert. Senkrecht zur Schichtebene wirkende Kräfte bewirken eine elastische Verformbarkeit der Schichten.

Durch isomorphe Substitution können in die im Idealzustand nach außen neutralen zweidimensionalen Makromoleküle negative Ladungen eingeführt werden und so zweidimensionale Makroanionen gebildet werden. Der Ladungseinbau kann durch den Ersatz der Kationen in der Oktaederschicht durch niedriger geladene Kationen (Al^{3+} gegen Mg^{2+} , Mg^{2+} gegen Li^{+}), durch den Ersatz des vierwertigen Siliciums gegen dreiwertige Kationen in der Tetraederschicht (Si^{4+} gegen Al^{3+}) oder auch durch den Ersatz von OH-Gruppen gegen O^{2-} -Ionen erfolgen. Dabei müssen die Radien der substituierten und der eingeführten Ionen von vergleichbarer Größe sein.

Der Ladungsausgleich der zweidimensionalen Polyanionen erfolgt durch den Einbau von Kationen in den Zwischenschicht-raum der zu Schichtpaketen zusammengelagerten Makroanionen. Sind in einer Formeleinheit des Schichtsilicats von vier Siliciumatomen der Tetraederschicht x Atome durch Aluminium ersetzt, von zwei OH-Gruppen z Gruppen durch O^{2-} ersetzt und in der Oktaederschicht die sechsfach positive Ladung der zwei dreiwertigen oder drei zweiwertigen Kationen um y verringert, so sind zum Ladungsausgleich $\frac{x+y+z}{n}$ Kationen der Ladung n erforderlich. Daraus ergibt sich die allgemeine

Formel eines glimmerartigen Schichtsilicats²³⁾:



Der Schichtabstand eines solchen glimmerartigen Schichtsilicats hängt von der Art des gebundenen Zwischenschichtkations, d.h. dessen Wertigkeit und Ionenradius ab. Der van-der-Waals-Anziehung in Talk und Pyrophyllit überlagert sich hier ein elektrostatischer Anziehungsterm. Haben die zum Ladungsausgleich gebundenen Zwischenschichtkationen eine hohe Solvatationsenergie, so können die Anziehungskräfte überwunden und die Kationen von m Solvatmolekülen (Y) umgeben werden. Daher muß sich der natürliche Abstand zwischen den Schichten vergrößern. Meist sind die Solvatmoleküle Wasser, aber auch andere polare neutrale Moleküle sind zur Solvation der Kationen im Zwischenschichtraum befähigt. Der Schichtabstand glimmerartiger Schichtsilicate ist daher abhängig von der Schichtladung (x+y+z), der Wertigkeit der Zwischenschichtkationen, der Solvatationsenergie und der Aktivität des Dispersionsmittels (Solvatflüssigkeit). Bei sehr kleinen Schichtladungen (x+y+z 0,22) reicht die Solvation der Kationen im Schichtzwischenraum nicht mehr aus, um die Schichten gegen die anziehenden Kräfte aufzuweiten.

Da es mit chemischen Analysen in der Regel nicht möglich ist, die natürlichen glimmerartigen Schichtsilicate vernünftig zu klassifizieren, werden diese nach ihrer Schichtladung eingeteilt. Bei Schichtladungen größer 0,70 spricht man von Glimmern, bei Schichtladungen von 0,56 - 0,70 handelt es sich um Vermiculite, Schichtladungen von 0,22 - 0,56 ent-

sprechen den Montmorilloniten²²⁾. Silicate mit Schichtladungen kleiner als 0,22 lassen sich auf diese Weise nicht von Talk oder Pyrophyllit unterscheiden, da die Zwischenschichtkationen hier nicht mehr solvatisierbar sind.

Das Verhältnis x/y , d.h. das Verhältnis der isomorphen Substitution in der Tetraederschicht zu der Substitution in der Oktaederschicht, gibt die Art der Ladungsverteilung im Schichtsilicat wieder. Bei $x \gg y$ spricht man von einer beidellitischen, bei $x \ll y$ von einer montmorillonitischen Ladungsverteilung. Die beidellitische Ladungsverteilung wird bei höhergeladenen Montmorilloniten bevorzugt^{22,24)}. Allgemein läßt sich sagen, daß die Schichtladung bei den natürlichen Schichtsilicaten nicht einheitlich ist. Sie hat eine bestimmte Breite²⁹⁾.

Zur Charakterisierung der glimmerartigen Schichtsilicate werden drei eng miteinander verknüpfte Größen benutzt; eine Unterscheidung ist in erster Linie unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten der Schichtsilicate zu verstehen. Es sind dies:

1. Schichtladung $(x+y+z)$ pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Baueinheit, d.h. die negative Überschußladung einer Schichtsilicat-Baueinheit.
2. Äquivalentfläche ($\text{\AA}^2/\text{Ladungseinheit}$), also die einem einwertigen Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung stehende Fläche parallel zur Schichtebene.
3. Kationenaustauschvermögen (CEC), angegeben in mval/100 g, welches die Menge der austauschfähigen Kationen (Zwischenschichtkationen) angibt.

2.1.2. n-Alkylammonium-Schichtsilicate

Durch einfache Kationenaustauschreaktionen lassen sich in den Schichtzwischenraum praktisch beliebige anorganische und organische Kationen einführen^{18,24}). In der vorliegenden Arbeit sollten Schichtsilicat-Alkanolkomplexe untersucht werden. Um die Alkanole einfach in die Schichten einbringen zu können, und um eine homogene Verteilung der Alkylketten im gequollenen Präparat zu gewährleisten (keine Punktdefekte), war es zweckmäßig, die negative Schichtladung mit den einwertigen n-Alkylammoniumkationen abzusättigen. Dabei ist bekannt, daß die Anordnung der Kationen von der Kettenlänge (n_c) des Kations und von der Schichtladung des Schichtsilicats abhängt^{18,30}).

Bei kurzen Alkylketten ordnen sich diese in monomolekularen Schichten parallel zur Silicatschicht an (Abb. 2a). Mit wachsender Zahl der Kettenglieder des Zwischenschichtkations wird eine Kettenlänge erreicht, bei welcher die Ketten an der Silicatoberfläche dicht gepackt sind (Abb. 2b). Eine weitere Verlängerung der Ketten muß entweder in einem nicht mehr quantitativen Austausch resultieren³¹⁻³⁵) oder ein Übereinanderschieben der Ketten zur Folge haben, wobei sich eine quasi-bimolekulare Schicht ausbildet (Abb. 2c). Da bei dem Kationenaustausch unter Bedingungen gearbeitet wird, unter denen die Probe in einem stärker gequollenen Zustand vorliegt, und die dichte Packung der Ketten sich erst beim Auswaschen und Trocknen einstellt, erreicht man im allgemeinen sofort die Anordnung mit sich übereinanderschiebenden Kettenteilen, d.h. die quasi-bimolekulare Schicht, verbunden

mit einem quantitativen Ionenaustausch. Eine weitere Verlängerung der Ketten bedeutet wieder eine Zunahme der Packungsdichte bis zu einem neuen Grenzwert, bei dem die dichte bimolekulare flachliegende Anordnung erreicht ist. Beim Einbau noch längerer Alkylketten kommt es dann zur Ausbildung von Pseudo-Dreifachschichten von parallel zur Schichtebene liegenden Alkylketten (Abb. 2d) und zur allmählichen Ausbildung von paraffinartigen Strukturen von Alkylketten, wobei die Kationen sich bezüglich der Schichtebene aufrichten unter einem bestimmten Winkel zur Schichtebene stehen.

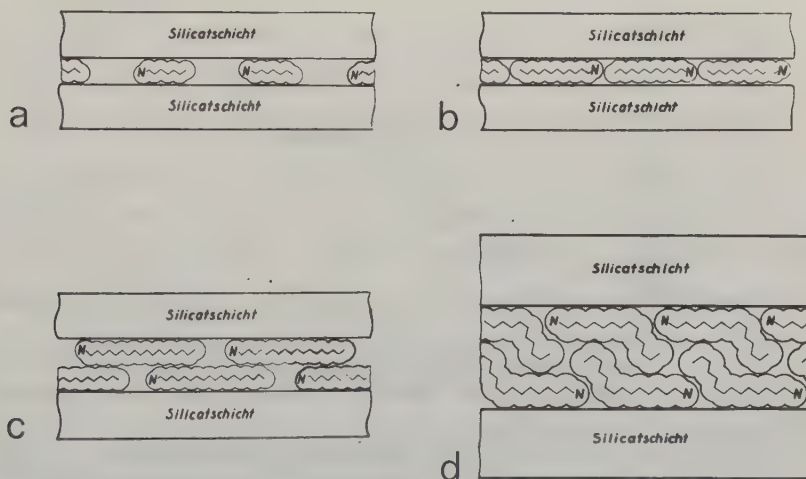


Abb. 2: Anordnung von n-Alkylammoniumkationen im Zwischen-schichtraum von glimmerartigen Schichtsilicaten.

- monomolekulare Schicht von kurzkettigen Kationen
- monomolekulare Schicht dichtest gepackter Kationenketten
- bimolekulare Schicht flachliegender Kationenketten
- pseudo-trimolekulare Schicht flachliegender Kationen

Am Beispiel des für die Untersuchungen am häufigsten verwendeten Schichtsilicats Beidellit läßt sich aus Messungen des Schichtabstandes die Ausbildung der Einfach-, Zweifach- und pseudo-Dreifachschicht deutlich erkennen (Abb. 3). Aus den Grenzwerten für die dicht gepackte Einfach- und Zweifachschicht läßt sich nach der Methode von Weiss und Lagaly¹⁹⁻²¹⁾ die Schichtladung des verwendeten Materials einfach bestimmen. Sie beträgt im Mittel 0,44 Ladungen/ Si_4O_{10} , mit einer unteren Grenze von 0,36 und einer oberen von 0,48.

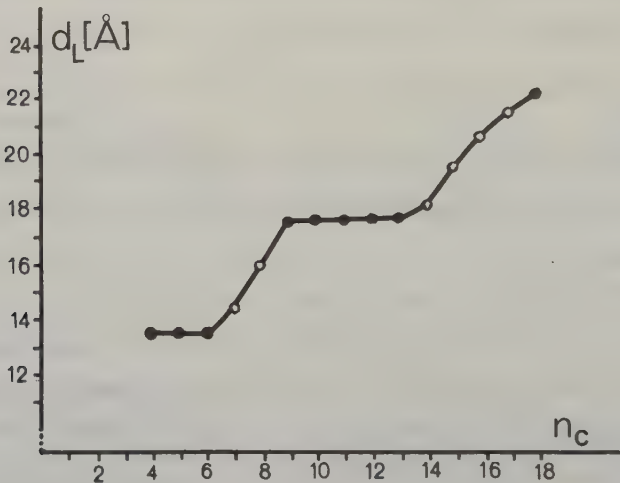


Abb. 3: Schichtabstand von n-Alkylammonium-Beidellit in Abhängigkeit von der Kettenlänge n_C der n-Alkylammoniumkationen. Mit o sind nichtintegrale Serien von (001)-Interferenzen gekennzeichnet. Diese Werte entsprechen mittleren Schichtabständen. Sie kommen durch statistische Folgen der 13,6 bzw. 17,8 Å - Phasen, bzw. der 17,8 Å und 22,3 Å - Phasen zustande.

2.1.3. n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Zusätzlich zu den im Zwischenschichtraum vorhandenen Alkylammoniumkationen können in die Schicht Neutramoleküle aufgenommen werden, beispielsweise Alkylamine, Alkanole, Alkyl-nitrile, Fettsäuren und eine weitere Vielfalt organischer Verbindungen²⁴⁾. In vorliegender Arbeit wurden n-Alkanole als Neutramoleküle verwendet.

Die Aufnahme von n-Alkanolen in den Zwischenschichtraum von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten erfolgt in der Regel außerordentlich leicht, was auf den "organophilen" Charakter des Zwischenschichtraumes der n-Alkylammonium-Derivate zurückzuführen ist.

Bei der Aufnahme von n-Alkanol in den Schichtzwischenraum müssen mehrere Grenzfälle unterschieden werden:

a) Alkylkettenlänge des Kations und Ladungsdichte sind derart, daß in den trockenen n-Alkylammonium-Schichtsilicaten nur eine Monoschicht der flachliegenden Alkylketten vorliegt. In diesem Fall erfolgt mit kurzkettigen Alkanolen keine Komplexbildung, der Schichtabstand bleibt unverändert. Wenn die Monoschicht der flachliegenden Kationen nicht dicht gepackt ist, können die Hohlräume durch kurzkettige Alkohole-moleküle allerdings nach Art einer zeolithischen Flüssigkeitsaufnahme aufgefüllt werden. Treibende Kräfte sind dabei offensichtlich die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten.

b) Die getrockneten n-Alkylammonium-Schichtsilicate enthalten Alkylketten in flachliegenden bimolekularen Schichten.

Gleichgültig, ob die Packung der Ketten dicht oder locker ist, wird Alkanol aufgenommen und der Schichtabstand aufgeweitet. Selbst bei einer statistischen Folge von mono- und bimolekularen flachliegenden Schichten wird die direkte Komplexbildung beobachtet.

c) Die Kettenlänge des Kations ist wesentlich kleiner als die Alkanolkettenlänge. Die Schichtaufweitung unter Bildung des Alkanolkomplexes kann dann stark gehemmt sein. Die Hemmung zeigt sich insbesondere bei Schichtsilicaten mit niedriger Schichtladung (Hectorit). Die Quellung läßt sich jedoch durch eine mehrstufige Verdrängungsreaktion mit immer längeren Alkanolen erzwingen ("propping open"³⁴⁻³⁶).

Bei den unter b) genannten Proben entstehen die für die vorliegenden Untersuchungen notwendigen bimolekularen Schichten aus Alkylverbindungen mit senkrecht zur Schichtebene stehenden Alkylketten, vor allem dann, wenn die Kettenlängen des Alkanols und des Kations eine bestimmte Mindestlänge überschreiten¹⁴).

Die Alkoholaufnahme ist unabhängig von der Struktur des entsprechenden Alkanolkomplexes reversibel. Durch Erhitzen im Vakuum bei höherer Temperatur kann der aufgenommene Alkohol wieder quantitativ entfernt werden. Diesen thermischen Abbau im Vakuum kann man zur Bestimmung der eingelagerten Alkoholmenge nutzen. Bei der Registrierung der Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit treten in den Abbaukurven Knicke auf, die auf eine unterschiedliche Bindungsstärke der Alkanolmoleküle im und außerhalb des Schichtzwischenraumes zurückzuführen sind. Aus diesen Ab-

baukurven konnte der Alkanolgehalt im Schichtzwischenraum bestimmt werden¹⁴⁾. Diese Methode ist aber nicht sehr genau. Die Silicatproben sind hinsichtlich ihres Teilchendurchmessers heterogen. Bei den sehr kleinen Teilchen wird bereits Alkohol aus dem Schichtzwischenraum abgegeben, wenn bei den großen Teilchen noch außen anhaftender Alkohol vorhanden ist.

Nach unserem heutigen Bild muß man die Alkanolkomplexe als Phasen mit einer endlichen Breite auffassen. Der Alkanolgehalt liegt zwischen 2,09- ξ und 2,03- ξ pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$, wobei ξ die Schichtladung ist. Die obere Grenzzusammensetzung stellt sich bevorzugt bei längeren Ketten ein, weil hier durch die dichtere Packung ein wesentlicher Anteil an Gitterenergie gewonnen wird. Die dichteste Packung stellt sich aber nur sehr langsam ein.

2.2. Materialien und Methoden

2.2.1. Die verwendeten glimmerartigen Schichtsilicate

In der vorliegenden Arbeit wurden die natürlichen glimmerartigen Schichtsilicate Hectorit von Hector/Kalifornien, Montmorillonit von Geissenheim und von Cypern, Beidellit von Unterrupsroth/Rhön und Vermiculit aus Südafrika verwendet. Die für sie charakteristischen Daten sind in der Tab. 1 zusammengestellt. In der 1. Spalte sind neben den Bezeichnungen die Fundorte angegeben. Die 2. Spalte beinhaltet das Kationenaustauschvermögen (CEC) in mval/100 g trockenes Silicat¹⁹⁾. In der 3. Spalte sind die mittleren Schichtladungen, wie sie aus dem Kationenaustauschvermögen berechnet

Tab. 1: Charakteristische Werte der verwendeten glimmerartigen Schichtsilicate

Schichtsilicat (Fundort)	Kationenaustauschvermögen (CEC) (mval/100g)	Mittlere Schichtladung	Ladungsverteilung	Äquivalentladungsfäche ($\text{\AA}^2/\text{Ladung}$)	Molekulargewicht der Silicatschicht	Teilchen- durchmesser ($\text{\AA}$)
Hectorit (Californien)	65	0,25	0,23-0,26	98	371	Leisten 1000x200
Montmorillonit (Gelsenheim)	98	0,33	0,28-0,33	70	364	326
Montmorillonit (Cypern)	107	0,40	0,26-0,43	58	363	438
Beidellit III (Unterrupsteth)	111	0,44	0,39-0,46	54	359	470
Vermiculit (Südafrika)	142	0,67		37	385	

Tab. 2: Zusammensetzung der verwendeten Schichtsilicate⁴¹⁾, angegeben als Zahl der Ionen oder Atome pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Baeinheit; sie sind aus den chemischen Analysen unter der Annahme berechnet, daß a) die Zahl der Kationen in der Oktaederschicht 2,0 bzw. 3,0 und die Zahl der Kationen in der Tetraederschicht 4,0 beträgt, oder daß b) die Substitution in der Tetraederschicht und in der Oktaederschicht die durch das Kationenaustauschvermögen gegebene Zahl der Zwischenschichtkationen liefern muß.

Zusammensetzung	Ionen in der Oktaederschicht					OH ⁻	Ionen in der Tetraederschicht				Zwischenschichtkationen Me ⁺
	Mg ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺		Si ⁴⁺	Al ³⁺	F ⁻	O ²⁻	
Hectorit (Californien)	2,64	0,18	0,10	0,01		0,99	3,92	0,08	0,75	10,0	0,25
Montmorillonit (Geisenheim)	0,37			0,17	1,49	2,0	3,90	0,14		9,96	0,34
Montmorillonit (Cypern)	0,45			0,12	1,46	2,0	3,90	0,10		9,97	0,40
Beidellit III (Unterrupsroth)	0,27			0,01	1,76	2,0	3,56	0,44		9,92	0,44
Vermiculit (Südafrika)	2,41			0,28	0,21	2,0	2,99	1,01		9,98	0,67

werden können, zusammengestellt¹⁹⁾. Die untere und obere Grenze der Schichtladung, die bei natürlichen Schichtsilicaten eine endliche Breite hat, ist in der 4. Spalte angegeben^{19,29)}. Aus der mittleren Schichtladung und den Gitterkonstanten der Silicate kann die jeweilige Äquivalentladungsfläche in $\text{\AA}^2/\text{Ladungseinheit}$ berechnet werden. Sie ist in der 5. Spalte aufgeführt. Bei den dioktaedrischen glimmerartigen Schichtsilicaten Beidellit und Montmorillonit wird auf eine Basisfläche von $23,2 \text{ \AA}^2$, bei den trioktaedrischen Hectorit und Vermiculit auf eine Basisfläche von $24,5 \text{ \AA}^2$ bezogen. In der 6. Spalte sind die Molgewichte der Silicatschicht-Baueinheit ($= 1/2$ Elementarzelle), wie sie aus der analytischen Zusammensetzung resultieren, und in der letzten Spalte die Teilchendurchmesser der verwendeten Schichtsilicate angegeben. Letztere wurden nach Weiss, Koch, Mehler und Hofmann aus dem Anionenaustauschvermögen und aus elektronenmikroskopischen Messungen ermittelt⁴⁰⁾. Bei Vermiculiten werden makroskopische Kristalle gefunden. Die analytische Zusammensetzung⁴¹⁾ der verwendeten Schichtsilicate ist in der Tab. 2 zusammengestellt.

2.2.2. Die verwendeten n-Alkylammoniumchloride

Alle verwendeten n-Alkylammoniumchloride wurden aus den im Handel erhältlichen n-Alkylaminen (Fa. Fluka, purissimum) hergestellt. Hierzu wurde die entsprechende Menge Amin in Wasser, welches etwa 5 % Äthanol enthielt, bei 65°C gelöst. Dann wurde unter vorsichtigem Rühren (um ein Schäumen, insbesondere der längerkettigen Verbindungen infolge ihrer

Grenzflächenaktivität zu verhindern) langsam 2 n HCl (Fa. Merck, p.a.) zugetropft, und der pH der Lösung auf 6 - 7 eingestellt. Anschließend wurde durch Verdünnen mit Wasser die entstandene n-Alkylammoniumchloridlösung auf die gewünschte Normalität eingestellt. Diese konnte direkt zur Darstellung der homoionischen n-Alkylammonium-Schichtsilicate verwendet werden. Es wurden 0,1 m n-Decylammoniumchlorid- bis n-Pentadecylammoniumchloridlösungen und 0,05 m n-Hexadecylammonium- bis n-Octadecylammoniumchloridlösungen hergestellt.

2.2.3. Die verwendeten n-Alkanole

Die verwendeten n-Alkanole wurden alle aus dem Handel bezogen (Tab. 3). Dabei waren einige der längerkettigen n-Alkanole nur im Reinheitsgrad purum, Eicosanol nur technisch rein erhältlich.

Die in vorliegender Arbeit verwendeten Brom-substituierten n-Alkanole wurden selbst hergestellt.

2.2.3.1. Darstellung Brom-substituierter n-Alkanole

a) Darstellung von 9(10)-Brom-n-Octadecanol-1^{42,43)}:

Eine direkte Addition von HBr an die Doppelbindung von Oleylalkohol ergab keine guten Ergebnisse. Daher wurde die Addition von HBr an Ölsäure (Roth, purum) durchgeführt. Dazu wurde Ölsäure mit einem Überschuß von HBr/Eisessig (Fa. Merck) im geschlossenen Kolben 14 Tage unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Danach wurde das überschüssige HBr, und der als Lösungsmittel dienende Eisessig abgezogen. Der Rückstand wurde mit Äther und Wasser gewaschen; die

Tab. 3: Verwendete, aus dem Handel bezogene n-Alkanole

Alkanol	Hersteller	Reinheitsgrad
n-Decanol	Fluka	puriss.
n-Undecanol	Fluka	puriss.
n-Dodecanol	Fluka	puriss.
n-Tridecanol	Fluka	pract.
n-Tetradecanol	Fluka	puriss.
n-Pentadecanol	Roth	purum
n-Hexadecanol	Fluka	puriss.
n-Heptadecanol	Roth	purum
n-Octadecanol	Fluka	puriss.
n-Nonadecanol	Roth	purum
n-Eicosadecanol	Henkel	techn.
n-Docosanol	Fluka	pract.
n-Tricosanol	Fluka	purum
n-Tetracosanol	Roth	purum
n-Hexacosanol	Roth	purum

ätherische Lösung wurde anschließend über Na_2SO_4 sorgfältig getrocknet. Die ätherische Lösung der so gewonnenen Bromstearylsäure wurde dann langsam zu einer Suspension von LiAlH_4 (Merck) in absolutem Äther zugetropft. Nach beendeter Zugabe der Bromstearylsäure wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur zunächst noch 10 Stunden gerührt, danach das überschüssige LiAlH_4 vorsichtig durch Wasserzugabe hydrolysiert. Das gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das Rohprodukt wurde dann zweimal mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, einmal mit gesättigter NaCl -Lösung und zuletzt zweimal mit Wasser ausgeäthert. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein gelb gefärbtes Öl, welches das relativ reine Endprodukt darstellte. Die Addition von HBr an

die Doppelbindung erfolgte statistisch, d.h. als Produkt lag ein Gemisch von 9-Brom-n-Octadecanol-1 und 10-Brom-n-Octadecanol-1 im gleichen Verhältnis vor.

Die C,H-Analyse lieferte folgende Werte:

	berechnet	gefunden
C (Gew.-%)	61,85	62,87
H (Gew.-%)	10,29	10,61

b) Darstellung von 11-Brom-Undecanol-1⁴⁴⁾:

61,2 g (0,36 mol) Undecenol-11, 8,2 g (0,132 mol) Borsäure und 0,7 l Toluol wurden unter Rückfluß in einem mit Rührer, Thermometer und Wasserabscheider versehenen Dreihalskolben bis zur Beendigung der Wasserabscheidung (etwa 3 Stunden) erhitzt. Dann wurde auf 2°C abgekühlt und 4,4 g Di-tert-Butylperoxid (Fa. Merck, zur Synth.) zugegeben. Innerhalb von 12 Stunden wurde dann trockenes HBr (aus Tetralin und Br₂⁴⁵⁾ hergestellt und gereinigt) eingeleitet und noch weitere 4,2 g Di-tert-Butylperoxid allmählich zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde dabei bei etwa 2°C gehalten. Nach Beendigung der Gaseinleitung wurden bei 35-40°C etwa 0,4 l des Toluols abgezogen und der Rückstand 1 Stunde bei 50 °C mit 200 ml Wasser zur Verseifung des Borsäureesters gerührt. Die Toluolphase wurde mit Wasser zweimal gewaschen und anschließend das Toluol abgezogen. Zurück blieb ein gelbes Öl. Der Rückstand wurde bei 10 Torr destilliert, wobei nicht umgesetztes Undecen-1-ol-11 überging. Ein bei Raumtemperatur fester, braun verfärbter Rückstand blieb zurück. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther und Rei-

nigen über neutralem Al_2O_3 wurden weiße Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 46°C lag.

Die C,H-Analyse lieferte für das so dargestellte 11-Brom-Undecanol-1 folgende Werte:

	berechnet	gefunden
C (Gew.-%)	52,60	51,58
H (Gew.-%)	9,16	9,10

2.2.4. Darstellung homoionischer n-Alkylammonium-Schichtsilicate

Die für vorliegende Untersuchungen benötigten n-Alkylammonium-Schichtsilicate erhält man aus den natürlich vorkommenden Schichtsilicaten durch Kationenaustauschreaktionen¹⁸⁾. In den natürlich vorkommenden Schichtsilicaten sind als Zwischenschichtkationen meist Alkali^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen eingebaut. Unter den zur Verfügung stehenden Ionenaustauschverfahren ist das "batch"-Verfahren bei der Darstellung der n-Alkylammonium-Schichtsilicate am einfachsten zu handhaben; es wurde deshalb in vorliegender Arbeit angewandt. Da sich bei diesem Verfahren ein Gleichgewicht zwischen bereits eingetaushtem Schichtsilicat und Ausgangsverbindung einstellt, muß die Austauschlösung, um einen vollständigen Austausch zu erreichen, mindestens einmal erneuert werden. Das fein verriebene natürliche Schichtsilicat wird bei einer Temperatur von 65°C unter gelegentlichem Umrühren mit einer wäßrigen Lösung des entsprechenden n-Alkylammoniumchlorids behandelt. Der Austausch erfolgt bei nieder geladenen Montmorilloniten relativ rasch und ist nach 24 Stunden beendet. Um den voll-

ständigen Austausch sicherzustellen, wird die Austausch-
lösung erneuert und das Schichtsilicat nochmals 48 Stunden
bei 65 °C behandelt.

Der Kationenaustausch bei den höhergeladenen Schichtsilica-
ten erfolgt wesentlich langsamer; bei Glimmern kann er Jahre
dauern¹⁸⁾.

Die Konzentrationen der eingesetzten Austauschlösungen soll-
ten bei n-Alkylammoniumchloriden mit Kettenlängen bis zu
15 C-Atomen 0,1 Mol/l betragen, bei längerkettigen n-Alkyl-
ammoniumchloriden sollten 0,05 n Lösungen verwendet werden,
um bei der Reaktionstemperatur noch unter der kritischen
Mizellbildungskonzentration zu bleiben.

Nach erfolgtem Ionenaustausch muß das Präparat von Alkali-
bzw. Erdalkalichlorid, überschüssigem Alkylammoniumchlorid
und von dem im Gleichgewicht mit Alkylammoniumchlorid stets
anwesenden Alkylamin befreit werden. Das Präparat wird daher
zunächst mit Wasser (Auswaschen der leicht löslichen anorga-
nischen Chloride), später mit Äthanol-Wasser-Gemisch (50:50),
wobei Alkylammoniumchloride gut gelöst werden, und zuletzt
mit Äthanol-Wasser-Gemisch (80:20) zum Lösen des Alkylamins
behandelt. Der Waschvorgang soll mit steigender Kettenlänge
des eingesetzten n-Alkylammoniumchlorids 10-18mal wiederholt
werden. Dabei ist es wichtig, den Waschvorgang zeitlich aus-
zudehnen, da insbesondere das Alkylamin teilweise im Zwi-
schenschichtraum gebunden ist, und deshalb die Dauer des
Waschvorgangs durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Amins
(aus dem Zwischenschichtraum an die Oberfläche) bestimmt
wird. Die Präparate werden während des Waschvorgangs in der

Waschflüssigkeit gut suspendiert und dann gelegentlich aufgerührt. Danach erfolgt die Abtrennung des Schichtsilicats von der Waschflüssigkeit durch Zentrifugieren oder, bei größeren Ansätzen, durch Abnutschen.

Die so gereinigten, noch feuchten Präparate werden gefriergetrocknet, fein verrieben, und danach bei 65 °C und 10^{-4} Torr mindestens 24 Stunden getrocknet.

2.2.5. Darstellung der n-Alkanolkomplexe der n-Alkylammonium-Schichtsilicate

Zur Darstellung von n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-schichtsilicate werden die im Hochvakuum getrockneten Schichtsilicate mit der entsprechenden Menge n-Alkanol verrieben¹⁴⁾. Danach muß (zumindest bei Alkanolen, welche bei Raumtemperatur fest sind) bei einer Temperatur kurz oberhalb des Alkanolschmelzpunktes etwa 24 Stunden getempert werden. Die Probe wird dann erneut verrieben, um sicherzustellen, daß die Schichteinlagerungsverbindung einheitlich ist. Wurde die Schichteinlagerungsverbindung bei erhöhter Temperatur hergestellt, dann muß nach beendigem Tempern langsam abgekühlt werden (etwa 5 °C/Stunde). Das Abkühlen muß unbedingt langsam erfolgen, damit keine der bei erhöhter Temperatur gebildeten Konformationsisomeren in den Alkylketten des Zwischenschichttraums eingefroren werden.

Zur Quellung der n-Alkylammonium-Schichtsilicate werden pro Formeleinheit des Schichtsilicats (d.h. pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$) 2 - 4 Mol des entsprechenden n-Alkanols eingewogen. Ein größerer Überschuß an n-Alkanol beeinflusst zwar die Quellung

nicht, jedoch wird die röntgenographische Auswertung der Schichteinlagerungsverbindung dadurch unnötigerweise erschwert, da zusätzliche Interferenzen der reinen festen Alkanole auftreten können. Auch erschwert die wachsartige Konsistenz der Präparate mit zu hohem Alkanolgehalt die Präparierung der Proben für röntgenographische Messungen.

Bei der Darstellung der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Hectoriten konnte das beschriebene Verfahren nicht angewendet werden. Die Hemmung bei der Quellung konnte aber mit Hilfe des "propping-open"-Verfahrens³⁴⁻³⁶⁾ behoben werden.

2.2.6. Röntgenographische Untersuchungen

Die Messung der Schichtabstände von Schichteinlagerungsverbindungen bei Raumtemperatur erfolgte röntgenographisch. Es wurden Pulveraufnahmen in Debye-Scherrer-Kammern (ϕ 57,5 mm und ϕ 114,8 mm) und einem Philips Norelco Diffraktometer, unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, durchgeführt.

2.2.6.1. Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer

Für die Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurden die Proben in Glaskapillaren (Markröhrchen) vom ϕ 0,5 mm abgefüllt, und diese abgeschmolzen. Bei rieselfähigen Pulvern und bei Flüssigkeiten bzw. Suspensionen (Kapillarkräfte) war das Füllen problemlos. Viele der mit Alkanol gequollenen Präparate besaßen aber eine wachsartige Konsistenz, was ein feines Verreiben verhinderte. Ein Teil der Präparate wurde deshalb in den Glaskapillaren direkt hergestellt. Hierzu wurde zunächst das entsprechende Alkanol oberhalb seines

Schmelzpunktes infolge der Kapillarkräfte in die an der Spitze abgebrochenen Markröhrchen aufgesogen und an einem Ende abgeschmolzen. Dann wurde das entsprechende Schichtsilicat-Derivat nach der üblichen Methode eingefüllt. Die Markröhrchen wurden dann einige Tage bei einer Temperatur oberhalb des Alkanolschmelzpunktes gehalten, wobei die Proben gut durchreagierten. Auch hier mußten die Proben stets langsam abgekühlt werden.

Die Belichtungszeiten betrugen bei Kammern mit kleinem Durchmesser je nach Brennfleckgröße 30 Minuten bis 3 Stunden, bei Kammern mit großem Durchmesser 3 bis 10 Stunden. In den Kammern wurde ein spezieller Primärstrahlfänger verwendet, der es erlaubte, bei Kammern mit großem Durchmesser Schichtabstände bis zu $60 \text{ \AA}$ zu bestimmen. Größere Schichtabstände wurden aus höheren Ordnungen der 001-Röntgeninterferenzen bestimmt.

2.2.6.2. Röntgenographische Untersuchungen mit dem Diffraktometer

Die Schichtabstandsmessungen am Röntgendiffraktometer erlaubten Messungen bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen bis etwa 120°C . Hierzu wurde ein spezieller Objektträger^{36,38)}, versehen mit einer elektrischen Widerstandsheizung, verwendet. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Präzisions-Thermistors über einen Regler auf $\pm 0,1^\circ \text{C}$ konstant gehalten, und mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen. Die Probe wurde bei Raumtemperatur in den Objektträger gebracht und ihre Oberfläche sorgfältig glattgestrichen, damit eine gute Orientierung der Schichten gewährleistet war.

Bei den Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Schichtabstands wurde die Temperatur jeweils in Schritten von 3-5 °C erhöht. Vor Beginn jeder Messung wurde mindestens 5 Minuten gewartet, bis die Probe einheitlich die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Längeres Warten war nicht notwendig, da sich bei einigen ausgewählten Proben herausstellte, daß sich die Schichtabstände bei konstanter Temperatur auch nach 2 Stunden nicht veränderten. Es konnten bis zu 7 Ordnungen von (001)-Reflexen registriert und ausgewertet werden.

Bei Alkanol-Komplexen der Schichtsilicate mit kürzerkettigen Alkanolen mußte bei höheren Temperaturen darauf geachtet werden, daß stets ein Überschuß an Alkanol vorhanden war. n-Decanol besitzt beispielsweise bei höheren Temperaturen einen nicht mehr vernachlässigbaren Dampfdruck und entweicht deshalb aus der zu messenden Probe.

Neben Messungen mit steigender Temperatur wurden auch Abkühlkurven aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß bei den meisten der gemessenen Proben die Schichtabstände reproduzierbar waren, allerdings traten in einigen Fällen auch Abweichungen zu niedrigeren Schichtabständen auf, welche auf das Einfrieren von Konformationsisomeren bei zu raschem Abkühlen zurückzuführen waren.

Während der Messungen wurde stets darauf geachtet, daß die Oberfläche der Probe im Objektträger glatt blieb.

Die Messungen wurden mindestens zweimal wiederholt und waren reproduzierbar.

2.2.7. Kalorimetrische Untersuchungen

2.2.7.1. Das verwendete Kalorimeter

Für die Messungen der spezifischen Wärme wurde ein anisothermes Kalorimeter verwendet (Abb. 4). Dieses bestand aus einem Dewargefäß (d) ($\phi = 50$ mm, $h = 100$ mm), welches in einer Halterung aus Cu-Blech in einem thermostatisierbaren Mantel stand. Dieser Mantel war ein doppelwandiges Kupfergefäß (f), das mit einem ebenfalls doppelwandigen Deckel (b) verschlossen werden konnte. Das eigentliche Kalorimeter war vom Mantel durch einen Hohlraum (ca. 1,5 cm) getrennt und gegen den Deckel mit Dichtringen (c) isoliert. Deckel und Mantelgefäß wurden von einer thermostatisierbaren Badflüssigkeit durchspült. Die Thermostatisierung der Badflüssigkeit erfolgte in einem Ultrathermostaten (Fa. Lauda); die Temperatur konnte auf $\pm 0,1$ °C konstant gehalten werden. Das Mantelgefäß und der Deckel waren mit einer 30 mm dicken Schicht aus Polyurethanschaum nach außen wärmeisoliert (e). Im Deckel befanden sich zwei Durchführungen, eine für die Rührwelle (a), die andere für elektrische Zuleitungen. Direkt an der Rührwelle war ein Glaskölbchen über einen Schliff befestigt, welches mit der zu messenden Probe beschickt war. Das Kölbchen hatte Rührflügel, so daß es gleichzeitig als Rührer verwendet werden konnte. Im Kalorimeter befand sich weiter ein Thermistor als Temperaturmeßfühler (Präzisions-NTC, 10 k Ω /25°C, Fa. Knauer) (h) und eine Heizspirale aus Konstantandraht (i). Um einen guten Wärmeaustausch im Kalorimeter zu erhalten, war das Dewargefäß mit etwa 100 ml Pa-

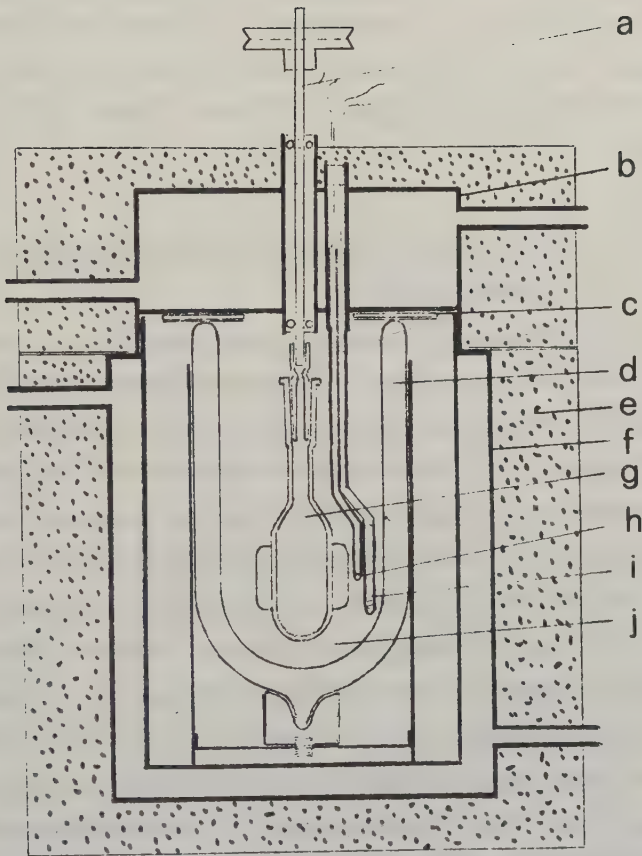


Abb. 4: Schematische Darstellung des verwendeten Kalorimeters

a = Rührwelle, b = doppelwandiger Deckel, c = Dicht-
ringe, d = Kalorimetergefäß (Dewar-Gefäß), e = Wär-
meisolierung aus Polyurethanschaum, f = doppelwan-
diges Mantelgefäß, g = Probenbehälter mit Rührflü-
geln, h = Thermistor, i = Heizspirale, j = Wärme-
austauschbad.

raffinöl gefüllt. Dieses Wärmeaustauschbad (j) hatte den Vorteil, daß die Badflüssigkeit hochsiedend war, also innerhalb des Meßbereichs nicht verdunstete, und daß es chemisch inert war. Als Nachteil wurde die relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, in Kauf genommen.

2.2.7.2. Herstellung und Vorbereitung der Proben für kalorimetrische Messungen

Zur Darstellung der Proben, die für die kalorimetrischen Messungen benötigt wurden, wurde n-Alkylammonium-Beidellit in den Probenbehälter genau eingewogen und in diesem bei 10^{-4} Torr und 65°C getrocknet. Nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurde ein Überschuß des entsprechenden Alkanols zugegeben. Die zugesetzte Alkanolmenge wurde durch Wiegen ebenfalls genau festgestellt. Danach wurde knapp oberhalb des Schmelzpunktes des Alkanols ca. 14 Tage getempert. Die lange Temperzeit war nötig, um mit Sicherheit homogene Proben zu erhalten.

Bei dem n-Octadecanol-Komplex des n-Decylammonium-Beidellits wurde vor der Messung ein Großteil des überschüssigen Alkanols thermogravimetrisch bei 10^{-4} Torr abgebaut, damit Wärmeeffekte beim Aufschmelzen des n-Octadecanols nicht zu stark bei der Messung störten.

Die eingewogenen Mengen der einzelnen Proben sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Einwaagen für die Messungen der spezifischen Wärme

Kationen- ketten- länge	Alkanol- ketten- länge	Einwaage			
		n-Alkylammonium- -Beidellit		n-Alkanol	
		(g)	(mMol)	(g)	(mMol)
12	12	1,1980	2,725	1,5397	8,26
14	12	1,3524	2,995	2,7133	12,655
14	14	0,9265	2,05	1,9325	9,01
10	18	2,4574	5,75	2,6726	9,87
	18			3,6028	13,32

2.2.7.3. Durchführung der Messung der spezifischen Wärme

Die spezifische Wärme wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dazu wurde die Probe bei einer bestimmten vorgewählten Temperatur, die gleich der Manteltemperatur des Kalorimeters war, im Kalorimeter über einen Zeitraum von 18 Stunden ins thermische Gleichgewicht gebracht. Dann konnten bei der jeweils vorgegebenen Temperatur 7 - 10 Messungen durchgeführt werden. Für diese wurde dem System über die elektrische Widerstandsheizung eine genau definierte Menge elektrischer Energie zugeführt und die Temperaturerhöhung im System gemessen. Aus der zugeführten Energie und der Temperaturänderung ergab sich die mittlere spezifische Wärme des gesamten Systems. Dieser Wert setzte sich aus dem Anteil der Probe und dem Wasserwert des Kalorimeters zusammen. Um Absolutwerte zu erhalten, wurden Messungen ohne Probe (leeres Kalorimeter) ebenfalls durchgeführt. Die Differenzbildung und damit die Ermittlung der Absolutwerte war aber mit einem großen Fehler behaftet (Differenz zweier großer Werte), so daß auf diese verzichtet wurde.

Wie die Ergebnisse zeigen, treten in dieser summarischen Bestimmung der spezifischen Wärme im Verlauf mit der Temperatur Anomalien auf. Solche Anomalien wurden bei Messungen mit dem leeren Kalorimeter nicht beobachtet, so daß diese mit der gemessenen Probe zusammenhängen müssen.

Die elektrisch zugeführte Wärmemenge beträgt $H = I^2 R t$. R ist der Widerstand der Heizspirale im Kalorimeter, I der Heizstrom und t die Dauer einer Heizperiode. Der Heizwiderstand betrug etwa 63Ω und wurde nach jeder Reihe von Messungen auf $\pm 0,005 \Omega$ genau bestimmt. Die Dauer einer Heizperiode betrug in der Regel zwischen 60 - 120 Sekunden und wurde mit einer Stoppuhr auf $\pm 0,5$ Sekunden genau bestimmt. Der Heizstrom betrug zwischen 20 - 40 mA und konnte auf $\pm 0,005$ mA genau mit Hilfe eines Spannungskomparators, der Bestandteil des Heizkreises (Abb. 5) war, bestimmt werden. Als Stromquelle diente eine Trockenbatterie (Varta Petrix, 4,5 V). Damit während einer Heizperiode ein konstanter Stromfluß gewährleistet war, wurde der Heizkreis mindestens 1 Stunde vor der Messung über einen Vorbelastungswiderstand (R_{VB}) belastet. Damit konnte ein starker Spannungsabfall beim Einschalten des Heizkreises vermieden werden.

Wurde bei einer vorgegebenen Manteltemperatur T eine kleine Wärmemenge, welche exakt bestimmt werden konnte, zugeführt, so änderte sich die Temperatur im Kalorimeter um ΔT . Diese Temperaturänderung wurde mit einem temperaturabhängigen Widerstand, der in eine Wheatstone'sche Brücke integriert war (Abb. 6), genau bestimmt. Temperaturänderungen von $2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$ konnten am Schreiber, der den Temperaturver-

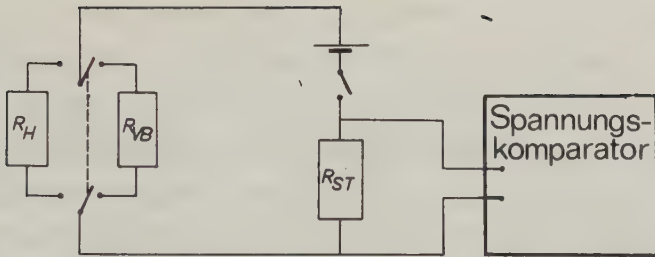


Abb. 5: Schaltbild des Heizkreises

R_H = Widerstand der Heizspirale, R_{VB} = Vorbelastungs-
widerstand, R_{ST} = Vergleichswiderstand zur Messung
des Spannungsabfalls

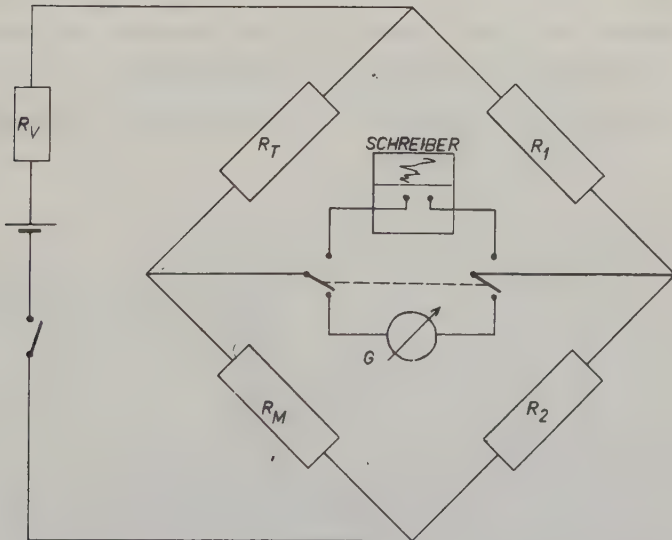


Abb. 6: Schaltbild des Temperaturmeßkreises

R_T = Thermistorwiderstand, R_M = Meßwiderstand,
 R_1, R_2 = Vergleichswiderstände, R_V = Vorwiderstand,
 G = Spiegelgalvanometer

lauf (Widerstandsänderung des Thermistors) aufzeichnete, noch deutlich als Schreiberausschlag von 1 mm erkannt werden. Das Rauschen verursachte hier einen Ausschlag von etwa 0,5 mm; die Eingangsempfindlichkeit des Schreibers betrug 1 mV bei Vollausschlag. In der Regel wurden Temperaturänderungen zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ °C gemessen. Die Temperatur konnte auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ °C genau bestimmt werden. Der Quotient $\Delta H/\Delta T$ gab bei der jeweiligen Temperatur des Mantelgefäßes die Wärmekapazität des Systems.

In Abb. 7 ist der Verlauf der Temperatur während einer Messung dargestellt, wie er vom Schreiber aufgezeichnet wurde. In einer Vorheizperiode bis zu der Zeit t_1 verläuft die Temperatur linear. Wird bei t_1 der Heizkreis der Heizspirale geschlossen, erfolgt ein steiler Anstieg der Temperatur, der über t_2 (= Abschalten des Heizkreises) hinausreicht.

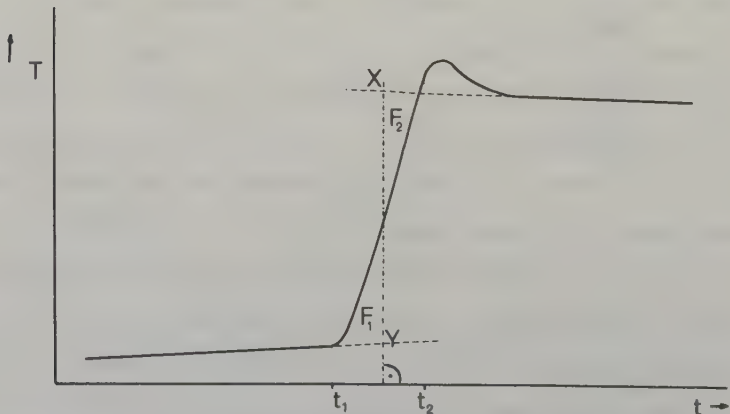


Abb. 7: Verlauf der Temperatur (T) während einer Heizperiode (Zeitraum t_1 bis t_2)

Dann beginnt in einer Nachheizperiode die Temperatur wieder einen linearen Verlauf anzunehmen. Diese Verzögerung im Temperaturverlauf ist auf die relativ kleine Wärmeleitfähigkeit des Wärmeaustauschbades im Kalorimeter zurückzuführen. Zur Berechnung der tatsächlichen Temperaturänderung muß daher der Schreiberausschlag aus der Vor- und der Nachheizperiode extrapoliert werden. Die Temperaturänderung ist hier proportional dem Abstand XY. Die Flächen F_1 und F_2 sollten dabei gleich sein.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Struktur der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten bei Raumtemperatur (Alkanole und Kationen mit jeweils gleicher Alkylkettenlänge)

Die röntgenographisch ermittelten Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe mit gleicher C-Atomzahl in den Alkylketten der Kationen ($= n_c$) und der Alkanole ($= n_a$) sind in Abb. 8 dargestellt.

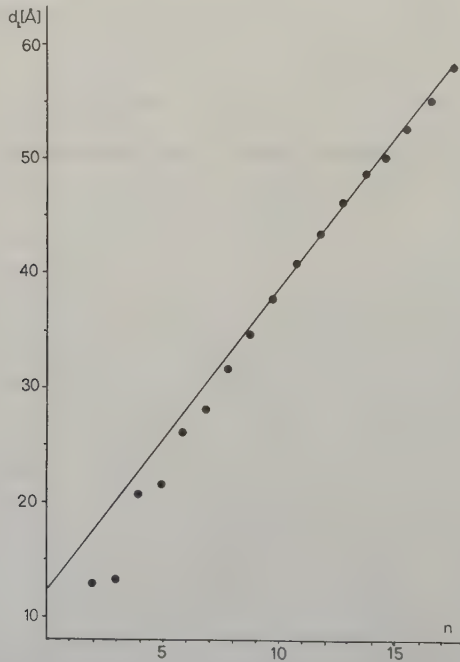


Abb. 8: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidellit in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome in den n-Alkylketten der Kationen und der Alkanole ($n_a = n_c = n$)

Mit $n_c = n_a > 8$ steigt der Schichtabstand linear mit steigender Alkylkettenlänge. Bei einer Kettenverlängerung um eine Methylenkette nimmt der Schichtabstand stets um etwa $2,5 \text{ \AA}$ zu. Die Projektion einer C-C-Bindung einer Alkylkette in der all-trans-Konformation auf die Kettenachse beträgt $1,27 \text{ \AA}$, also die Hälfte des experimentell gefundenen Wertes. Die Alkylketten müssen daher in einer bimolekularen Schicht, senkrecht zur Silicatschichtebene, angeordnet sein und eine paraffinartige Struktur ausbilden (Abb. 9). Solche Anordnungen von Alkylketten werden im weiteren Text als "Bilayers" bezeichnet.

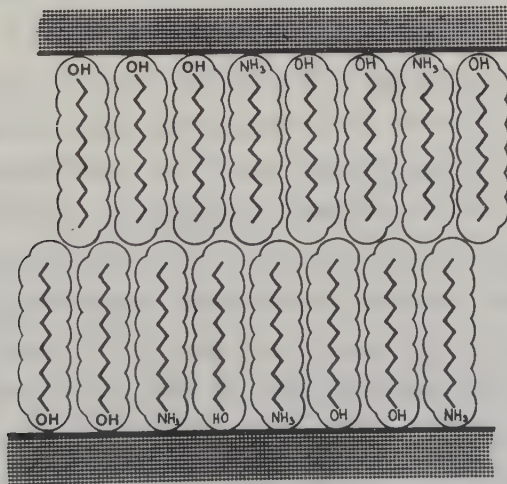


Abb. 9: Idealisierte Darstellung einer bimolekularen Schicht aus n-Alkylammoniumkationen und n-Alkanolen gleicher Kettenlänge ($n_a = n_c$) mit senkrecht zur Silicatschichtebene stehenden n-Alkylketten

Mit $n_c = n_a > 8$ ist die mittlere Zunahme des Schichtabstandes im Durchschnitt größer. Es ist daher aus der Steigung allein nicht zu ersehen, ob die Ketten über ihre gesamte Länge oder nur mit dem über acht C-Atome hinausgehenden Kettenanteil solche "Bilayers" bilden. Eine Auskunft darüber erhält man aus der Betrachtung der Absolutbeträge der Schichtabstände. Diese sollten bei einer idealisierten Anordnung in "Bilayers" $d = 2,53 n + 12,7$ (Å) betragen. In dem Wert von 12,7 steckt die Dicke der Silicatschicht (6,6 Å), der Abstand der Methylendgruppen in der Schichtzwischenraummitte (3,0 Å) und der Abstand der polaren Endgruppen von der Silicatschicht (1,7 Å). Gleichfalls werden die Projektionen der Bindungslängen N-C und O-C berücksichtigt (etwa 1,2 Å) und pro Alkylkette ein C-C Bindungsabstand (in der Projektion) abgezogen, so daß n in der angegebenen Formel gleich der Zahl der Kohlenstoffatome in einer Kette gesetzt werden kann. Der mit diesen Annahmen errechnete Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand und der C-Atomzahl der Alkylketten ($d = 2,53 n + 12,7$) stimmt mit dem als experimentellen Mittelwert aus der linearen Regression berechneten Zusammenhang für $n > 8$ ($d_{\text{exp}} = 2,54 n + 12,9$) innerhalb der Fehlergrenze überein. Daraus kann gefolgert werden, daß bei längeren Alkylketten die gesamten Ketten solche senkrechten "Bilayers" in all-trans-Konformation bilden. Bei dem Vergleich der berechneten und der experimentell beobachteten Beziehung $d = f(n)$ muß man berücksichtigen, daß für die Berechnung hinsichtlich der Festlegung der van-der-Waals-Abstände (Endgruppenabstände der Methylendgruppen und Abstände der Silicatschicht von den

polaren Endgruppen der Alkylketten) keine absolut sicheren Werte zur Verfügung stehen. Daher ist die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit dem Modell als ausgezeichnet zu betrachten.

Ohne Alkanoleinbau treten bei Schichtsilicaten mit unterschiedlicher Schichtladung auch unterschiedliche Schichtabstände und damit unterschiedliche Strukturen im Schichtzwischenraum auf^{18,20,21}). Die experimentell gefundenen Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe sind dagegen weitgehend unabhängig vom verwendeten Schichtsilicat (Tab. 5). Das kommt dadurch zustande, daß das Schichtsilicat pro Formeleinheit $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ jeweils ξ n-Alkylammoniumionen und $2 - \xi$ Alkanolmoleküle aufnimmt (ξ = Schichtladung). Damit kann sich bei gleicher Kettenlänge von Kation und Alkanol grundsätzlich die gleichartige "Bilayer"-Struktur ergeben. Sie unterscheidet sich bei unterschiedlicher Schichtladung nur dadurch, daß an den Schichten unterschiedliche Mengen polarer NH_3^+ -, bzw. OH-Gruppen vorliegen.

Die Basisfläche einer Formeleinheit eines dioktaedrischen Schichtsilicats (Beidellit, Montmorillonit) beträgt $23,23 \text{ \AA}^2$. Auf dieser Fläche stehen $2,03$ Alkylketten in einer Doppelschicht. Die den Ketten zur Verfügung stehende Fläche beträgt dann $22,9 \text{ \AA}^2$. Bei den trioktaedrischen Schichtsilicaten (Vermiculit, Hectorit) ist die Basisfläche einer Formeleinheit mit $24,5 \text{ \AA}^2$ etwas größer²²), so daß auch den Alkylketten eine etwas größere Fläche zur Verfügung steht. Diese Flächen sind generell größer als in den kristallinen n-Alkylverbindungen. In diesen findet man bei senkrecht stehenden

Tab. 5: Schichtabstände d_L , ($\text{\AA}$) verschiedener n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-schichtsilicaten mit gleicher Kettenlänge der n-Alkylammoniumkationen (n_c) und n-Alkanole (n_a) bei Raumtemperatur

Schichtsilicat	Schichtabstände in Å für						
	$n_a = n_c =$	8	10	12	14	16	18
Hectorit (California)				43,4	49,3	53,0	57,0
Montmorillonit (Gelsenheim)				43,2	49,3	53,3	57,5
Montmorillonit (Cypern)		31,0	37,9	43,5	48,8	52,9	58,0
Beidellit III (Unterrupproth)		31,8	37,8	43,5	48,6	52,6	58,0
Vermiculit (Südafrika)		34,2	37,6	43,7	48,7	52,0	57,4

Alkylketten Querschnittsflächen zwischen 18,5 - 19,3 Å².

Die im Vergleich zu den kristallinen Alkylverbindungen lockere Packung hängt wahrscheinlich mit der Zuordnung der polaren Endgruppen zu den Silicatschichten zusammen. Die Wechselwirkung zwischen den polaren Endgruppen der Alkylketten und den Sauerstoffatomen der Silicatschicht wird besonders günstig, wenn Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können⁴⁶⁾. Dazu müssen die Endgruppen in die von der Silicatschicht gebildeten Sauerstoffsechsringe etwas eintauchen.

Die parallel angeordneten Alkylketten mit gleich langen Kationen- und Alkanolketten in den "Bilayers" entsprechen dem Daniellischen Strukturmodell für Lipidschichten in biologischen Membranen⁴⁷⁾, mit dem Unterschied, daß in den vorliegenden Systemen alle Ketten gesättigt sind. Bereiche mit ähnlichen Anordnungen kann man auch für kristallines Polyäthylen diskutieren.

3.2. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen einiger n-Alkylammonium-Beidellite (Alkanoile und Kationen mit gleicher Kettenlänge)

3.2.1. Beschreibung der auftretenden Phänomene

Die Mehrzahl der hier untersuchten n-Alkanol-n-Alkylammonium-Beidellit-Komplexe (mit $n_a = n_c$) zeigt einen ähnlichen Verlauf des Schichtabstandes mit steigender Temperatur. Die Abb. 10 zeigt als typisches Beispiel für diese Komplexe die experimentellen Daten für den n-Tetradecanol-Komplex des

n-Tetradecylammonium-Beidellits.

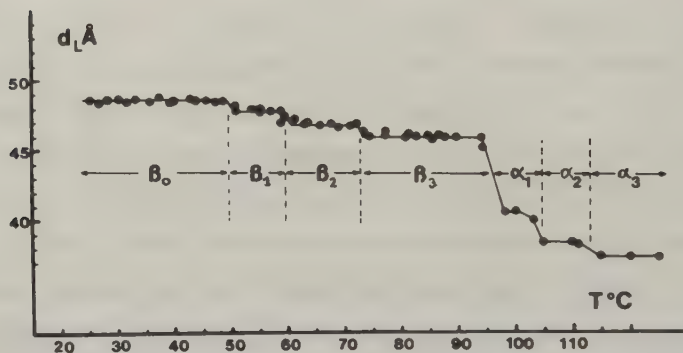


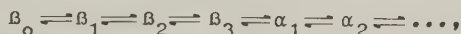
Abb. 10: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Tetradecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit. Die Existenzbereiche einzelner Phasen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Es treten eine Reihe von sprunghaften Schichtabstandsänderungen mit steigender Temperatur auf, deren Stufenhöhe jeweils etwas über $1 \text{ \AA}$ beträgt. Diese Stufen trennen Phasen gleicher chemischer Zusammensetzung; sie werden als β -Phasen bezeichnet. Die Stufen liegen in vorliegendem Beispiel bei 49°C , 60°C und 72°C . Bei 94°C erfolgt eine drastische Erniedrigung des Schichtabstandes von $45,8 \text{ \AA}$ auf $40,4 \text{ \AA}$ unter Änderung der chemischen Zusammensetzung. Bei weiterem Erhitzen treten dann wieder kleinere Stufen auf. Diese Bereiche mit kleinen Schichtabstandsverkürzungen oberhalb der Temperatur der drastischen Schichtabstandserniedrigung werden als α -Phasen bezeichnet. Die Numerierung der α - und β -

-Phasen beginnt bei der jeweils niedrigsten Temperatur:

(β_0 , ..., β_i , ..., β , α_1 , α_2 , usw.).

Die Phasenumwandlungen über den gesamten Temperaturbereich können dann mit



bzw. allgemein mit



beschrieben werden.

3.2.2. Die β -Phasen

Die verschiedenen, temperaturabhängig untersuchten Systeme mit $n_a = n_c$ sind in Abb. 11 zusammengefaßt. Die β_0 -Phase entspricht einer Anordnung von Alkylketten in all-trans-Konformation in senkrecht zur Silicatschichtebene stehenden Doppelschichten ("Bilayers"). Bei dem n-Decanolkomplex wird, bei 40 °C, nur eine Umwandlung in die β_1 -Phase beobachtet, beim n-Dodecanolkomplex werden insgesamt drei β -Phasen, bei den längerkettigeren n-Alkanolkomplexen vier β -Phasen gefunden.

Die Temperatur der β/α -Umwandlung steigt mit der Kettenlänge von ca. 72 °C bei der Decylverbindung auf 103 °C bei der Octadecylverbindung. Die Hexadecylverbindung fällt etwas aus der Reihe heraus. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die Hexadecylverbindungen geringere Kettenreinheit aufwiesen als die übrigen Derivate.

Auch innerhalb der β -Phasen steigt die Umwandlungstempera-

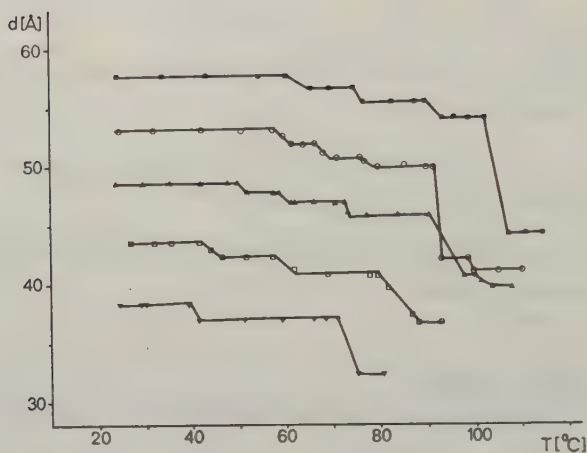


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkylammonium-Beidellit-n-Alkanol-Komplexen mit gleich langen Ketten der n-Alkylammoniumkationen und der n-Alkanole ($n_a = n_c = n$)
 ▼ $n = 10$, □ $n = 12$, ▲ $n = 14$, ○ $n = 16$, ■ $n = 18$

Tab. 6: Umwandlungstemperatur $T_{\beta_i/\beta_{i+1}}$ bei n-Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidellit ($n_a = n_c = n$)

Kettenlänge $n =$	Umwandlungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)		
	T_{β_0/β_1}	T_{β_1/β_2}	T_{β_2/β_3}
10	38	(70)	
12	42	59	(79)
14	49	58	73
16	56	65	75
18	60	74	89

tur mit steigender Alkylkettenlänge (Tab. 6). Ein einfacher Vergleich der Umwandlungstemperaturen ist jedoch problematisch, weil z.B. beim Decanolkomplex nur eine β -Umwandlung auftritt und man hier einerseits mit den anderen beobachteten β_0/β_1 -Umwandlungen, andererseits mit den $\beta_{\omega-1}/\beta_{\omega}$ -Umwandlungen vergleichen könnte.

Für die sprunghaften Schichtabstandsverkürzungen $\beta_i \rightarrow \beta_{i+1}$ um Beträge von etwa 1 Å und für das Auftreten verschiedener, durch ihren Schichtabstand gekennzeichneteter β -Phasen gibt es mehrere Deutungen. Bei der einen wird angenommen, daß die Alkylketten die all-trans Konformation beibehalten und sich mit steigender Temperatur um jeweils diskrete Beträge zu den Silicatschichten neigen, d.h. daß diskrete Neigungswinkel der all-trans-Ketten auftreten. Bei der anderen Deutung wird angenommen, daß sich definierte Konformationsisomere ausbilden.

3.2.3. Versuch der Deutung der sprunghaften Schichtabstandsänderungen innerhalb der β -Phasen durch Änderung des Neigungswinkels der n-Alkylketten.

Eine sprunghafte Änderung des mittleren Neigungswinkels könnte verschiedene Ursachen haben:

1. Es könnte sein, daß der Platzbedarf der Ketten mit steigender Temperatur größer wird. Wegen des daraus resultierenden größeren lateralen Platzbedarfs sollte dann Alkanol stufenweise aus dem Zwischenschichtraum austreten. Die im Zwi-

schenschichtraum verbliebenen Ketten könnten sich dann unter Gewinn von van-der-Waals-Energie schrägstellen. Nach experimentellen Ergebnissen erfolgt aber innerhalb der β -Phasen keine Alkanolabgabe.

2. Es könnte aber auch sein, daß zunächst noch keine dichte Packung der Alkylketten vorliegt, weil zwischen den OH-Gruppen und den Silicatschichten Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet sind, die sterisch anspruchsvoll sind. Durch Temperaturerhöhung könnten diese H-Brücken geschwächt werden, so daß sich durch eine Änderung im Neigungswinkel eine dichtere, und damit eine energetisch günstigere Packung der Alkylketten einstellen könnte.

Eine gedankliche Schwierigkeit bereitet dabei allerdings, daß man zur Deutung der verschiedenen Stufen unterschiedliche Neigungswinkel annehmen müßte; eine Änderung um den gleichen Winkelbetrag müßte bei langen Ketten ein wesentlich größeres Δd ergeben als bei kurzen Ketten. Die Schichtabstandsänderungen Δd sind jedoch im Mittel von der Kettenlänge unabhängig (Abb. 12). Die aus den einzelnen Schichtabstandsänderungen berechneten Neigungswinkel, welche sich bei den beobachteten sprunghaften Abstandsänderungen theoretisch einstellen müßten, sind in der Tab. 7 zusammengestellt. Wird bei den berechneten Neigungswinkeln eine gewisse Fehlergrenze zugelassen, so ergeben sich drei immer wieder auftretende Winkel:

$$76,5 \pm 1,5^\circ (4x), 72 \pm 1^\circ (4x) \text{ und } 67,5 \pm 0,5^\circ (4x)$$

Ein Neigungswinkel von $67,5^\circ$ in der β_w -Phase erscheint nahe-
liegend, denn mit ihm wird in den Alkylketten eine dichte

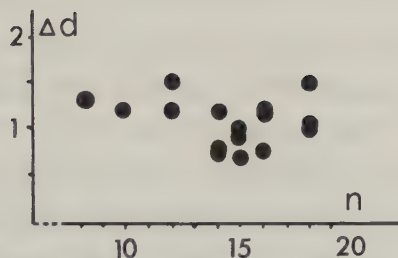


Abb. 12: Schichtabstandsänderung Δd der Phasenumwandlungen β_i/β_{i+1} der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidellit mit $n_a = n_c = n$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge n

Tab. 7: Berechnete Neigungswinkel der Alkylketten in den β_i -Phasen von n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite mit $n_a = n_c = n$

Phase	Berechnete Neigungswinkel ($^\circ$) mit n =				
	10	12	14	16	18
β_1	73	75	78	76	78
β_2		67	73	71	73
β_3			68	68	67
α_1	52	53	52	48	46

Packung erreicht. Auch ein Winkel von $72 \pm 1^\circ$ wäre noch diskutabel.

Nach Emerson⁴⁸⁾ soll der ideale Neigungswinkel der O-H...O-Wasserstoffbrückenbindung eines Alkanols zu den Sauerstoff-

atomen der Silicatschicht $109,4/2^\circ$ betragen. Dieser Winkel ergibt sich, wenn die Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der freien Orbitale der Silicatsauerstoffe ausgebildet sind. Die Alkylketten sollten dann unter einem Neigungswinkel von $70,5^\circ$ zur Silicatschicht stehen.

Die Überlegungen von Emerson stützen sich auf experimentelle Daten mit anorganischen Zwischenschichtkationen und kurzkettigen Alkanolen wie Methanol und Äthanol. Seine Diskussion setzt voraus, daß die Siloxansauerstoffe sp^3 -hybridisiert sind. Dies ist aber mit Sicherheit nicht richtig, denn der Si-O-Si-Bindungswinkel in den Silicaten liegt bei $137 - 142^\circ$ (49,50). Man muß also einen $p_\pi - d_\pi$ -Doppelbindungsanteil annehmen, unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff. Der Neigungswinkel von $70,5^\circ$ für die Alkylketten würde außerdem voraussetzen, daß die O-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen in der Ebene der C-Atome der all-trans-Ketten liegen.

Ein Neigungswinkel von $76,5 \pm 1,5^\circ$ wäre damit aber noch nicht erklärt.

Langkettige Alkylverbindungen, wie beispielsweise Alkanole und Fettsäuren, kristallisieren in Gittern, bei welchen die Alkylketten geneigt sind. Bei Temperaturerhöhung richten sich diese Ketten vor Erreichen des Schmelzpunktes auf. Die Ketten drehen sich dabei um ihre Längsachse (Rotationsumwandlung). Sieht man diese Rotationsumwandlung¹⁰⁻¹³) als eine Änderung des Neigungswinkels an, so führte diese bei Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung des Schichtabstandes. Beobachtet wurde

aber gerade das Gegenteil.

Bei einer Änderung hoher Schichtabstände um kleine Beträge ändert sich das van-der-Waals-Kraftfeld der parallelen Silicatschichten nur unwesentlich. Die Alkylketten im Schichtzwischenraum sind locker gepackt. Eine Schrägstellung der Alkylketten wäre daher durchaus möglich, weil damit ein beachtlicher Anteil an van-der-Waals-Energie zwischen den Ketten gewonnen werden könnte. Die Schrägstellung der Ketten sollte daher exotherm verlaufen; der Zustand mit gestreckten, senkrecht stehenden Alkylketten sollte metastabil sein. Beim Abkühlen sollte das System dann nicht mehr reversibel eine lockerere Packung und erhöhten Schichtabstand erreichen. Im Experiment wurde aber bei allen β_i/β_{i+1} - und β/α -Umwandlungen eine reversible Schichtabstandsänderung beobachtet.

Zusammenfassend ergibt sich, daß man zwar nicht mit Sicherheit ausschließen kann, daß es sich bei den beobachteten Schichtabstandsänderungen um die Ausbildung diskreter Neigungswinkel handelt. Es erscheint jedoch recht unwahrscheinlich. Unerklärlich bliebe dabei vor allem, warum man bei Raumtemperatur nicht die energetisch günstigste Anordnung von all-trans-Ketten, d.h. die dichteste Packung erhält. Selbst bei relativ hohen uniaxialen Drucken kann die dichte Packung nicht erzwungen werden⁵¹⁾.

Die im nächsten Abschnitt besprochene Deutung der Stufen durch Konformationsänderungen erscheint demgegenüber sehr viel plausibler.

3.2.4. Deutung der Schichtabstandsänderungen innerhalb der
 β -Phasen mit Konformationsänderungen in den Alkylketten

3.2.4.1. Das Rotationspotential einer C-C-Bindung

Die energetisch stabilste Konformation von Alkylketten ist die all-trans-Form, in der alle C-Atome in einer Ebene liegen. Durch Drehung um eine C-C-Bindung können andere Konformationen gebildet werden, deren potentielle Energie höher liegt. Abb. 13 gibt die Änderung der potentiellen Energie einer C-C-Bindung in Abhängigkeit vom Drehwinkel wieder.

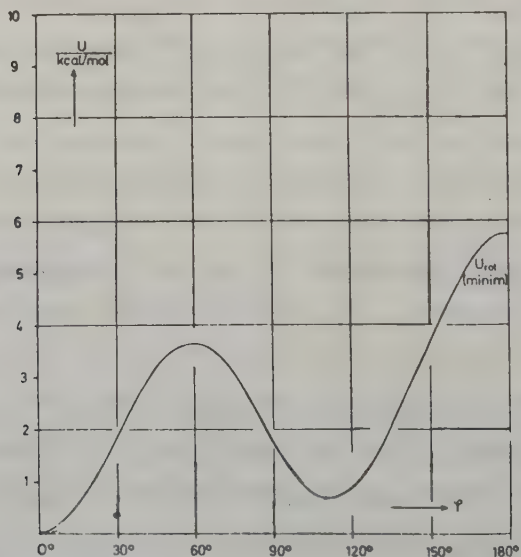


Abb. 13: Änderung der potentiellen Energie einer C-C-Bindung einer Alkylkette in Abhängigkeit vom Drehwinkel (nach Pechhold⁶⁾)

Es zeigt sich, daß die potentielle Energie nach einer Drehung um $\pm 112^\circ$ ein neues Minimum erreicht⁶⁾. Diese Lage entspricht einer gauche- bzw. einer gauche(-)-Position, Die in der Abb. 13 angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf eine unendliche Polyäthylenkette. Für n-Butan werden etwas höhere Energiewerte angegeben⁵²⁾.

Das Energieminimum für die gauche-Bindung mit 0,6 kcal/mol liegt bei $\pm 112^\circ$, weil Wechselwirkungskräfte zwischen Wasserstoffatomen, Kohlenstoffatomen und den bindenden Orbitalen der C-H-Bindung einen Einfluß auf den Drehwinkel ausüben. Ohne Einfluß dieses Kraftfeldes wäre ein Drehwinkel von 120° zu erwarten. Die zur Bildung einer gauche-Bindung erforderliche Aktivierungsenergie ist relativ niedrig und beträgt 3,6 kcal/mol. Mit der Bildung einer gauche-Bindung ist auch ein gewisser Entropiezuwachs verbunden. Aus diesen Gründen ist zu erwarten, daß sich bereits bei Raumtemperatur gauche-Bindungen bilden können, und ihre Konzentration mit steigender Temperatur zunimmt. Dreht man über 112° hinaus, steigt die potentielle Energie wieder stark an und erreicht bei 180° ein Maximum, welches einer cis-Position entspricht (etwa 5,7 kcal/mol).

3.2.4.2. Isolierte gauche-Bindungen im Kettenbündel

Hält man den einen Kettenteil fest und wandelt eine trans-Bindung in eine gauche-Bindung um, dann bildet sich zwischen der ursprünglichen Kettenachse und dem durch die gauche-Bindung abgelenkten Teil ein Winkel von etwa 55° aus. Die Ausbildung einer solchen gauche-Bindung in einem Bündel mehr

oder weniger dicht gepackter Ketten, so wie sie näherungsweise in den hier untersuchten Modellsystemen vorliegen, würde ein sehr großes Aktivierungsvolumen erfordern; eine Keimbildung sollte stark gehemmt und daher sehr unwahrscheinlich sein (Abb.14). Sie könnte allenfalls vom Rande des Bündels her einsetzen.

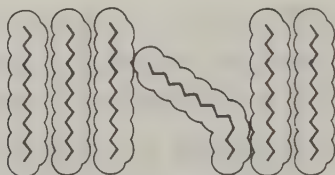


Abb. 14: Idealisierte Darstellung einer Alkylkette mit isolierter gauche-Bindung in einem Kettenbündel von all-trans-Ketten

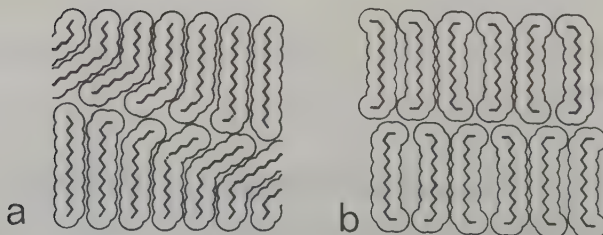


Abb. 15: Idealisierte Darstellung von Bilayerstrukturen mit geordneten gauche-Bindungen

- a) Blockstruktur mit versetzten isolierten gauche-Bindungen
- b) Isolierte gauche-Bindungen an den Kettenenden

Selbst bei einer idealen Ordnung der gauche-Bindungen zueinander in Blockstrukturen (Abb. 15 a) müßte sich die Packungsdichte der Alkylketten drastisch ändern.

Unabhängig davon hätte eine solche Ordnung der gauche-Bindungen aber auch zur Folge, daß die mittlere Abstandsänderung für die Ausbildung einer einzigen gauche-Bindung pro Kette wesentlich über dem Wert von $1,0 - 1,3 \text{ \AA}$ liegen müßte. Solche Strukturen scheiden daher für die Erklärung der β -Phasen aus.

3.2.4.3. Isolierte gauche-Bindungen an den Kettenenden

Das Aktivierungsvolumen für die Ausbildung von gauche-Bindungen hängt von der Lage der gauche-Bindung in der Alkylkette ab. Bei relativ kurzen Alkylketten, wie sie in den hier untersuchten Systemen vorliegen, könnte der Einbau der gauche-Bindungen auf die nahe der Kettenenden liegenden C-C-Bindungen beschränkt sein. Hier wäre das Aktivierungsvolumen relativ klein.

Da pro Bilayer vier Endgruppen vorhanden sind, könnten insgesamt vier gauche-Bindungen eingebaut (Abb. 15 b) und damit vier sprunghafte Schichtabstandsänderungen verursacht werden. Mehr als vier solcher Sprünge sind in den hier untersuchten Systemen im Bereich zwischen Raumtemperatur und der β/α -Umwandlung tatsächlich nicht beobachtet worden.

Gauche-Bindungen an den polaren Endgruppen müßten allerdings die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflussen. Daher sollte man solche gauche-Bindungen erst bei höheren Temperaturen erwarten.

3.2.4.4. Die Pechhold-Kinken

Unter den Konformationsisomeren, bei deren Bildung die ursprüngliche Orientierung der Alkylketten nahezu gleich bleibt, die also keinen großen Eingriff in die Struktur von parallel angeordneten Alkylketten verursachen, kommt den von Pechhold postulierten Kinkisomeren eine besondere Bedeutung zu⁴⁻⁹⁾. Derartige Kinken entstehen im einfachsten Fall, wenn zwischen zwei gauche-Bindungen, deren Drehwinkel gegenläufig sind, eine trans-Bindung eingebaut wird. Dabei werden die beiden, an die $gt\bar{g}$ -Störung angrenzenden Kettensegmente parallel zueinander lateral verschoben; ihre Orientierung bezüglich der ursprünglichen Kettenachse der all-trans-Konformation bleibt erhalten. Die Kettenlänge verkürzt sich in der Projektion auf die Kettenachse um $1,27 \text{ \AA}$ ($= 1,54 \cos(180-112)/2$). Eine solche Kinke wird als 2g1-Kinke bezeichnet. Ist die Anzahl der trans-Bindungen zwischen den beiden gauche-Bindungen $2n-1$, dann beträgt die Kettenverkürzung in der Projektion auf die Kettenachse $1,27 n \text{ \AA}$. Auch die laterale Verschiebung der angrenzenden Kettensegmente wird (bei einer größeren Anzahl von trans-Bindungen zwischen den beiden gauche-Bindungen) größer, ihre parallele Orientierung bleibt jedoch nach wie vor erhalten. Solche Konformationsisomeren werden als 2gn-Kinke oder auch, in Anlehnung an definierte Fehler in Metallen, auch als jogs bezeichnet. Die parallele Orientierung der Kettenteile beiderseits der Störung bleibt in den Rotationsisomeren auch dann erhalten, wenn die Störung umfangreicher ist, und eine größere Anzahl von gauche-Bindungen zwischen eine ungerade Zahl von trans-Bindungen

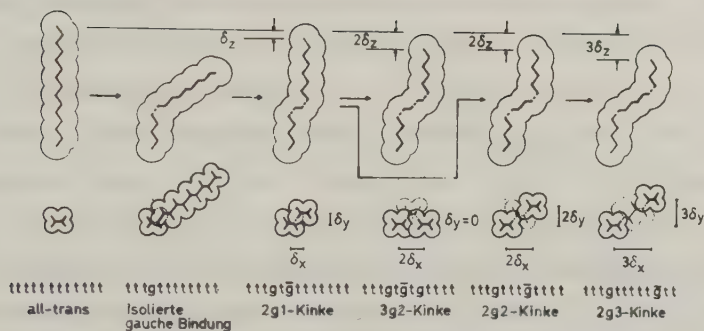


Abb. 16: Rotationsisomere von Alkylketten: a) all-trans-Kette, b) Alkylkette mit isolierter gauche-Bindung, c) Alkylkette mit 2g1-Kinke, d) Alkylkette mit 3g2-Kinke, e) Alkylkette mit 2g2-Kinke, f) Alkylkette mit 2g3-Kinke
Die gauche-Bindungen sind gestrichelt gezeichnet.
 $\delta_x = 1,78 \text{ \AA}$, $\delta_y = \delta_z = 1,27 \text{ \AA}$

eingebaut werden, wie beispielsweise bei einer 3g2- oder einer 3g3-Kinke. In dieser Schreibweise gibt die erste Zahl die Anzahl der gauche-Bindungen pro Störung, die zweite die Zahl der Kinkinkremente (= Verkürzung der Kettenlängenprojektion auf die Kettenlängsachse) wieder. In der Abb. 16 sind einige wichtige Rotationsisomere von Alkylketten schematisch dargestellt.

Die Isomerisierung zu solchen Rotationsisomeren ist thermodynamisch wahrscheinlich. Aus dem Rotationspotential (Abb.13) läßt sich die Aktivierungsenergie zur Ausbildung einer gauche- und einer gauche(-)-Bindung in einer isolierten Kette zu 7,2 kcal/mol abschätzen. Die potentielle Energie steigt

dabei um etwa 1,2 kcal/mol^{6,52-58}). In der vorliegenden Arbeit wurde aus Messungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur für die stufenweisen Umwandlungen eine mittlere Bildungsenthalpie von 0,82 kcal/mol ermittelt. Eine genauere Diskussion dieser Messungen befindet sich in dem Kapitel 3.12.

Zusammenfassend läßt sich damit sagen, daß die Umwandlungen β_i/β_{i+1} unabhängig von der Alkylkettenlänge sind; sie scheinen alle vom gleichen Typ zu sein. Der Versuch, sie durch Änderung des Neigungswinkels der Alkylketten zu deuten, führt zur Annahme willkürlicher Winkel. Die vom Rotationspotential von Alkylketten bekannte Änderung der potentiellen Energie und der Aktivierungsenergie beim Einbau von gauche-Bindungen läßt das vorliegende Auftreten von gauche-Bindungen wahrscheinlich erscheinen. Von den beobachteten Abstandsänderungen her müßten isolierte gauche-Bindungen auf die Kettenenden beschränkt sein, weil sonst größere Abstandsänderungen beobachtet werden müßten. In Systemen mit drei oder vier Umwandlungsstufen müßten dann die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den alkoholischen OH-Gruppen und den Sauerstoffatomen der Silicatschichten mit dem Einbau von gauche-Bindungen drastisch verändert werden.

Eine sehr viel plausiblere Erklärung liegt in der Annahme, daß sich simultan Konformationen vom Typ $gt\bar{g}$ ausbilden. Sie können an beliebigen Stellen der Alkylketten eingebaut werden, ihre Bildung ist mit einem relativ kleinen Aktivierungsvolumen verbunden. Die abgeschätzte Bildungsenthalpie stimmt

mit der experimentell gemessenen recht gut überein. Die weitere Diskussion wird daher unter der Annahme geführt, daß die Umwandlungen auf den Einbau solcher Konformationsisomere zurückzuführen sind.

Derartige Konformationen wurden von Pechhold für die Deutung von Relaxationserscheinungen in Polymeren postuliert. Aus diesen Überlegungen sind mit Hilfe der Thermodynamik einzelne Eigenschaften abgeschätzt worden. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit einer experimentellen Überprüfung und einem Vergleich mit den geschätzten Werten.

3.3.1. Die kritische Kinkzahl

Die Zahl der beobachteten sprunghaften Änderungen des Schichtabstandes im Bereich der β -Phasen gibt die Zahl der Kinken pro Kettenpaar an. Um eine von der Kettenlänge unabhängige Größe zu erhalten, ist es sinnvoll, diese auf die Zahl der Kettenglieder n zu normieren. Die größtmögliche Zahl liegt in einer ...gtgtgtg...-Konformation vor. Sie beträgt hier $n/2$. Als normierte Kinkenzahl c_k ergibt sich dann

$$c_k = \frac{\text{beobachtete Kinkenzahl } k}{\text{maximal mögliche Kinkenzahl } n/2} = \frac{2k}{n}.$$

Sie kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und entspricht praktisch einem "Molenbruch" an Kinken. Eine Konformation mit einer derart definierten Kinkenzahl $c_k = 1,0$ entspricht einer Helix, also wieder einer regelmäßigen Struktur. Man könnte daher zur Definition von Fehlerhäufigkeiten auch von einer solchen Helix ausgehen und als Fehler ...ttt... Kombinationen

festlegen. Auch hier würde die maximale Fehlerzahl k einer Kette mit n C-Atomen gleich $n/2$ sein. Ein Wert von $c_k = 1$ entspräche dann der all-trans-Kette. Bei hinreichender thermischer Energie sollte eine optimale Mischung zwischen diesen beiden extrem geordneten Strukturen entropisch begünstigt sein. Es wäre daher zu erwarten, daß sich eine maximale Defektzahl einstellt, die einer solchen Mischung entspricht, also c_k Werte um 0,5 annimmt.

Pechhold⁵⁶⁾ hat für ein paralleles Bündel unendlich langer Polyäthylenmoleküle Kinkzahlen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik abgeschätzt. Dazu hat er das Problem wegen der Problematik in der Lösung des dreidimensionalen Ising-Modells auf der Grundlage der Paarnäherung kooperativ-statistisch behandelt. Er erhielt dabei für den festen Zustand die Kinkzahl $c_k = 0,01$; am Schmelzpunkt soll sich die Kinkzahl sprunghaft auf $c_k = 0,5$ erhöhen^{§)}. Dabei wird die Schmelze des Polymers als Struktur mit hoher Defektkonzentration betrachtet. In neueren Arbeiten gibt Pechhold eine etwas kleinere Defektkonzentration an ($c_k = 0,44$)⁵⁹⁾; beide Werte stimmen aber gut mit der maximalen Defektzahl aus obiger Überlegung überein.

Geht man von den sehr langen Polymerketten Pechholds zu

§) Pechhold verwendet an Stelle des Begriffes Kinkzahl den Ausdruck Kinkdichte und bezieht diese auf die Zahl der $-\text{CH}_2$ -Gruppen pro Kette, während die eigenen Werte sich auf die Zahl der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppen beziehen. Die hier angegebenen Werte von Pechhold sind umgerechnet und auf $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppen bezogen.

den wesentlich kürzeren Alkylketten in den Bilayers der hier vorgestellten Modellsysteme über, so muß man berücksichtigen, daß die polaren Endgruppen mit der Schicht eine mehr oder weniger gerichtete Bindung ausbilden. Das bedeutet, daß an den polaren Enden der Ketten wahrscheinlich keine gauche-Bindungen ausgebildet werden können. Die maximale Kinkzahl einer Kette aus n Gliedern kann daher nicht erreicht werden, da nur in $n-1$ Gliedern Defekte eingebaut werden können. Die maximale Kinkzahl muß deshalb für $n = 2$ null werden; sie kann erst bei größeren Werten von n einen konstanten Betrag erreichen.

Mit diesen Überlegungen ergibt sich als experimentelle Kinkzahl $c_k = k/(n-1)$, wobei k die Anzahl der beobachteten Kinkinkremente (= Zahl der sprunghaften Abstandsänderungen im Bereich der β -Phasen) und n die Zahl der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppen der Alkylketten in den Bilayers bedeutet; n wird damit bei gleich langen Alkylketten identisch mit der Zahl der C-Atome in einer Alkylkette.

Diese Zahlen für die größten beobachteten k -Werte ($(c_k)_{\text{krit}}$) sind in der Tab. 8 in der dritten Spalte zusammengestellt und in der Abb. 17 gegen die Kettenlänge (n) aufgetragen. k kann jeweils nur ganzzahlige Werte annehmen. Daher kann sich der experimentelle $(c_k)_{\text{krit}}$ -Wert nur sprunghaft ändern. Um den Zusammenhang zwischen $(c_k)_{\text{krit}}$ und n zu betrachten, ist es deshalb sinnvoll, auch c_k -Werte für ein $k_{\text{beob}} + 1$ ($= (c_k)_{\text{krit}+1}$) zu berechnen. Diese so erhaltenen Werte geben Kinkzahlen an, bei denen β -Phasen nicht mehr stabil sind und unter Änderung der Zusammensetzung in α -Phasen

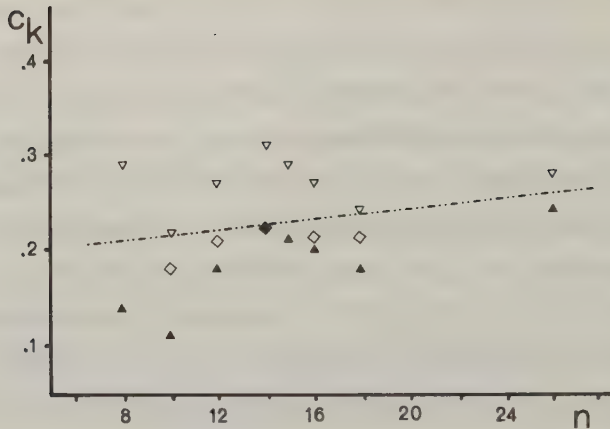


Abb. 17: Kinkzahl c_k (Kinkinkremente/ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Kationen (n_c) und Alkanole (n_a) mit $n_a = n_c = n$

▲ = höchste beobachtete Kinkzahl (c_k)_{krit}, ▽ = berechnete Kinkzahl für ein zusätzliches Kinkinkrement $k_{\text{max}}+1$, ◇ = höchste beobachtete Kinkzahl aus Volumbetrachtung.

Tab. 8: Kinkzahl in Abhängigkeit von der Kettenlänge n:

Kettenlänge n	Zahl der beobachteten Kinken k	Kinkzahl	
		beobachtet (c_k) _{krit}	beobachtet + 1 (c_k) _{krit+1}
8	1	0,14	0,29
10	1	0,11	0,22
12	2	0,18	0,27
14	3	0,23	0,31
15	3	0,21	0,29
16	3	0,20	0,27
18	3	0,18	0,24
26 (pseudo-)	6	0,24	0,28

übergehen. Die dafür berechneten Werte sind in der Tab. 8 in der vierten Spalte zusammengestellt und ebenfalls in der Abb. 17 aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, daß sich die Kinkzahlen $(c_k)_{\text{krit}}$ und $(c_k)_{\text{krit}+1}$ im Meßbereich durch eine Gerade voneinander abgrenzen. Die Trennlinie steigt von etwa 0,20 beim Octanolkomplex auf 0,26 beim Hexacosanolkomplex an. Eine Extrapolation auf unendlich lange Ketten ist unsicher. Wahrscheinlich ist der oberste Wert in den vorliegenden Systemen aber deutlich niedriger, als der von Pechhold abgeschätzte Wert.

Dieser niedrigere Wert ist einfach zu verstehen. In den β -Phasen nimmt die Dichte der Alkylketten mit dem Einbau von Kinken zu. Daher wird die maximale Packungsdichte bei k -Werten erreicht, die deutlich unter den in Alkylketten maximal möglichen Werten liegen. Für höhere k -Werte müßte sich die chemische Zusammensetzung ändern. Bei einer solchen Änderung kommt man jedoch zu α -Phasen. Es muß daher eine kritische Kinkzahl für die β -Phase existieren, mit der Bedingung

$$(c_k)_{\text{krit}} < (c_k)_{\text{max}}.$$

3.3.2. Vergleich der beobachteten kritischen Kinkzahl mit
den über Volumbetrachtungen berechneten kritischen
Kinkzahlen für β -Phasen

Das Volumen des Schichtzwischenraumes der Alkylammonium-
-Beidellit-Alkanolkomplexe ist durch die Basisfläche der
Elementarzelle des Beidellits ($a \cdot b = 46,4 \text{ \AA}^2$) und die Schicht-
aufweitung Δd gegeben. Die Schichtaufweitung Δd ergibt sich
aus dem gemessenen Schichtabstand d durch Subtraktion der
Dicke der einzelnen Silicatschicht. Für diese wurde der Wert
von $9,8 \text{ \AA}$, d.h. der Schichtabstand von Ammonium-Beidellit,
eingesetzt⁶⁰⁾. Das Volumen des Schichtzwischenraumes einer
Formeleinheit $(\text{Si}, \text{Al})_{40_{10}}$ eines Alkylammonium-Beidellit-Alka-
nolkomplexes beträgt demnach bei einem Schichtabstand d :

$$V = 23,2 (d - 9,8) \text{ \AA}^3$$

Zur Berechnung des Volumenbedarfs einer Alkylkette wird
diese vereinfacht als quadratische Säule betrachtet. Die Höhe
einer solchen Säule ist durch die Kettenlänge gegeben, wobei
hier der Abstand der Zentren der Endgruppen eingesetzt wird.
Dieser beträgt, unter Vernachlässigung der im Vergleich zur
C-C-Bindung etwas kürzeren O-C- und N-C-Bindung $1,27 \cdot n \text{ \AA}$.
Die Zahl n gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylket-
te an. Hinzugerechnet werden muß der van-der-Waals-Radius
der Methylendgruppen mit $2,8 \text{ \AA}$. Der van-der-Waals-Radius der
polaren Endgruppen wird hier nicht berücksichtigt, da dieser
bereits in der Dicke der Silicatschicht berücksichtigt ist.

Die Basisfläche einer Alkylkette beträgt nach Piescek,

Strobl und Malzahn⁶¹⁾ aus Strukturanalysen von n-Tritriacontan $18,5 \text{ \AA}^2$, nach Smith⁶²⁾ aus kristallographischen Daten für Tricosan $18,6 \text{ \AA}^2$. Im vorliegenden Fall wurde ein etwas größerer Wert von $19,3 \text{ \AA}^2$ gewählt, weil durch die Wechselwirkung der polaren Endgruppen mit der Silicatschicht der laterale Raumbedarf größer wird. Das Silicatgitter bildet für die polaren Endgruppen eine Matrix, so daß laterale Verschiebung dieser Endgruppen und damit auch der Ketten um beliebige Beträge nicht möglich ist. Das hat eine lockerere Packung zur Folge, im Gegensatz zu den lateral frei beweglichen Alkylketten der n-Paraffine.

Der Volumenbedarf einer Alkylkette aus n C-Atomen ist dann $19,3 (1,27 n + 2,8) \text{ \AA}^3$. Da pro $(\text{Si}, \text{Al})_{4010}$ -Einheit 2,03 Alkylketten gebunden sind, beträgt das Volumen der Alkylketten pro Formeleinheit

$$V_k = 39,2 (1,27 n + 2,8) \text{ \AA}^3.$$

Wird bei der Bildung von Kinken in den Alkylketten der Schichtabstand verringert, so ändert sich das Volumen des Schichtzwischenraumes. Diese Änderung $V_{ki} = V_{B0} - V_{B1} = V_{B1} - V_{B1+1}$ beträgt im Idealfall $29,4 \text{ \AA}^3$ pro $(\text{Si}, \text{Al})_{4010}$ und Kinke. Sie ist experimentell infolge einer Energiedissipation über die Kette in der Regel etwas kleiner ($24 - 29 \text{ \AA}^3$)^{§)}

Der Volumenbedarf der im Zwischenschichtraum vorhandenen Alkylketten bleibt jedoch auch bei Erniedrigung des Schichtabstandes unverändert, da bei der Umwandlung B_i/B_{i+1} die Zusammensetzung gleich bleibt.

Wenn das von den Alkylketten benötigte Volumen größer wird als das nach sukzessivem Einbau von Kinken stets kleiner

§) Vergleiche S. 121

werdende verfügbare Volumen ($V_{\beta_i} - V_k \geq 0$), muß sich die Zusammensetzung im Schichtzwischenraum ändern.

In der Tab. 9 sind in den Spalten 2 - 6 die Volumina aufgeführt, die in den verschiedenen β_i -Phasen der Alkylketten pro $(\text{Si,Al})_{40_{10}}$ -Einheit zur Verfügung stehen. Für die Berechnung der Volumina der β_{i+1} -Phasen, die experimentell nicht mehr beobachtet wurden, wurde ein Δd von 1,27 Å pro zusätzliche Kinke angenommen. Die auf diese Weise errechneten Werte sind in der Tab. 9 unterstrichen. Für die beobachteten β_i -Phasen wurden die experimentellen d-Werte verwendet. In der 7. Spalte ist der Volumenbedarf der Alkylketten pro $(\text{Si,Al})_{40_{10}}$ -Einheit aufgeführt. Man erkennt, daß dieser Wert für beobachtete β_i -Phasen kleiner ist als das zur Verfügung stehende Volumen, für die hypothetischen Phasen β_{i+1} dagegen größer.

Tab. 9: Vergleich des Volumenbedarfs der Alkylketten mit den im Schichtzwischenraum der verschiedenen β_i -Phasen tatsächlich zur Verfügung stehenden Volumina (alle Volumina beziehen sich auf die $(\text{Si,Al})_{40_{10}}$ -Baueinheit)

Zahl der C-Atome der Alkylketten n =	Den n-Alkylketten im Schicht- zwischenraum zur Verfügung stehende Volumina (Å ³) für die verschiedenen β_i -Phasen					Volumen- bedarf der Alkylketten V_k (Å ³)
	i = 0	1	2	3	4	
10	654	612	<u>572</u>			607
12	780	752	717	<u>687</u>		707
14	900	882	863	833	<u>804</u>	806
16	1007	979	951	933	<u>903</u>	906
18	1118	1093	1067	1032	<u>1003</u>	1005

Mit Hilfe der Volumina in der Tab. 9 läßt sich die kritische Kinkzahl $(c_k)_{\text{krit}}$ errechnen. Sie ergibt sich zu

$$(c_k)_{\text{krit}} = \frac{V_{\text{Bo}} - V_k}{V_{\text{ki}}} \cdot \frac{1}{n-1}$$

Darin bedeutet V_{ki} die Volumenverringerung pro Kinke.

Die auf diese Weise ermittelten Werte sind in der Abb. 17 eingetragen. Sie liegen in allen Fällen sehr nahe an der "Grenzgeraden" und immer darunter.

3.4. Thermodynamische Diskussion der Kinkenumwandlungen

Baur hat versucht, die Bildung von Kinken in Alkylkettenbündeln mit Hilfe der statistischen Thermodynamik in einer Defekt-Theorie des einphasigen Vorschmelzens von n-Paraffinen zu beschreiben⁶³⁻⁶⁶). Abweichend von Pechhold wird hier die Wechselwirkung der Defekte zwischen den Ketten mit berücksichtigt, d.h. zwischen gestörten, nicht gestörten Ketten und Ketten mit unterschiedlicher Anzahl von Defekten. Im einzelnen wurden von Baur folgende Definitionen festgelegt:

Es sind N Paraffinketten gegeben, von denen jede n Methylengruppen hat. Jeder dieser Ketten steht ein Gitterplatz zu. In jeder der Ketten können Defekte in Form von Konformationsfehlern (z.B. Kinken) eingebaut werden. Die Struktur des Ausgangszustandes wird dabei nicht wesentlich gestört. Außerdem wird angenommen, daß die Defekte alle gleicher Art sind.

Die Konzentration x an Ketten mit jeweils j Defekten ($= x_j$)

ist gegeben durch

$$x_j = N_j/N, \quad (1)$$

wobei N_j die Anzahl der defekten Ketten bedeutet. Die Zahl der pro Kette maximal möglichen Defekte soll L betragen.

Dann muß gelten

$$\sum_{j=0}^L x_j = 1 \quad (2)$$

und für die Konzentration an fehlerfreien Ketten

$$x_0 = 1 - \sum_{j=1}^L x_j \quad (3)$$

Die Anzahl der benachbarten Kettenpaare, in denen die eine Kette j Defekte, die andere k Defekte enthält, wird mit N_{jk} bezeichnet; dabei wird auf eine gegenseitige Beeinflussung der Defekte in den benachbarten Ketten, wie sie z.B. bei einer Kinkblockbildung anzunehmen ist, zunächst nicht Rücksicht genommen.

Ist q die Koordinationszahl der Alkylketten, so ist die Gesamtzahl aller Paare benachbarter Ketten $qN/2$. Die Konzentration benachbarter verschiedener Paare ist

$$x_{jk} = 2N_{jk}/qN. \quad (4)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß

$$x_{jk} = x_{kj} \quad (5)$$

$$x_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} x_{jk} = x_j \quad (j = 0, \dots, L) \quad (6)$$

$$\sum_{j=k} x_{jk} = 1 \quad (7)$$

gelten muß.

Das thermodynamische Gleichgewicht eines Kettenbündels wird

durch die Zustandssumme

$$Q = \sum_{(x_j)} \sum_{(x_{jk})} g(E; N; \dots x_j \dots; \dots x_{jk} \dots) \exp(-E/kT) \quad (8)$$

bestimmt. Dabei ist g die Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen für einen bestimmten Wert von x_j und x_{jk} .

Die Energie E ist gegeben durch

$$E = E(T; V; N; \dots x_j \dots; \dots x_{jk} \dots) \quad (9)$$

Mit der Bragg-Williams-Näherung wird g bestimmt. Die Ketten werden hier als statistische Einheiten aufgefaßt. Die Anordnung der Defekte in den Ketten, die einen Einfluß auf die Wechselwirkungsenergie zwischen Kettenpaaren mit verschiedener Anzahl von Konformationsfehlern hat, wird hier vernachlässigt.

In der quasi-chemischen Näherung werden diese Wechselwirkungen mit berücksichtigt.

Es muß hier unterschieden werden zwischen Kettenpaaren (jk) , deren Defekte eine energetisch günstige Lage zueinander einnehmen mit der Wechselwirkungsenergie w'_{jk} , und Kettenpaaren, deren Defekte eine energetisch ungünstige Lage mit der Wechselwirkungsenergie w''_{jk} einnehmen. Dabei muß natürlich $w''_{jk} > w'_{jk}$ sein. Für die Konzentrationen dieser Kettenpaare muß gelten

$$x'_{jk} + x''_{jk} = x_{jk} \quad (10)$$

Die Zustandssumme ist dann bei vorgegebener Temperatur T und vorgegebenem Deformationszustand V

$$Q = \sum_z g(N;n) \exp -E(N;n)/kT \quad (11)$$

$E(N;n)$ sind die möglichen Energiezustände des Systems,

$g(N;n)$ ihr Entartungsgrad, mit $n = x_k; x_{ko}; x_{jk}; x'_{kk}; x'_{jk}$.

Die Energie ist durch

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} = u_o + \Delta u \sum_{j=1}^L j x_j + \frac{g}{2} (w_{oo} x_{oo} + \sum_{j=1}^L w_{jo} x_{jo} + \sum_{j=1}^L w'_{jj} x'_{jj} \\ + \sum_{j=1}^L w''_{jj} x''_{jj} + \sum_{j>k}^L \sum_{j>k}^L w'_{jk} x'_{jk} + \sum_{j>k}^L \sum_{j>k}^L w''_{jk} x''_{jk}) \end{aligned} \quad (12)$$

gegeben, mit u_o = innere Energie einer ungestörten Kette,

Δu = Exzeßenergie eines einzelnen Konformationsfehlers.

Zur Bestimmung von g werden die Paare $(j;k)$ als voneinander unabhängige statistische Elemente betrachtet, d.h. sie sollen quasichemischen Reaktionsgleichungen wie

$$(t;g)' = (t;g)''$$

$$\text{oder} \quad (t;t)'' + (g;g)'' = 2(t;g)''$$

genügen.

Weiter wird γ_j als Anzahl der unterscheidbaren Konformationsisomeren einer (j) -Kette eingeführt. Die Größe ϕ_{jj} gibt den Bruchteil der $\gamma_j^2 (j;j)$ -Paare an, die zu einer energetisch günstigen Wechselwirkung w'_{jj} führen, ϕ_{jk} ist der Bruchteil der $2 \gamma_j \gamma_k (j;k)$ -Paare, der zu einer Wechselwirkungsenergie w'_{jk} führt.

Damit lassen sich die Gleichungen des quasichemischen Gleichgewichts aufstellen und die Bestimmungsgleichung für die Umwandlungstemperatur T_u festlegen.

Bei der Umwandlung eines Kettenbündels mit unendlicher lateraler Ausdehnung aus Ketten in all-trans-Konformation, also aus ungestörten Ketten, in ein Kettenbündel mit

maximal einem Konformationsfehler (Kinke) in jeder Kette erhält man

$$\begin{aligned} kT_{u1} \ln \gamma_1 \left[\Phi_{11} + (1 - \Phi_{11}) \exp \left\{ -(w''_{11} - w'_{11})/kT_{u1} \right\} \right]^3 = \\ = 3(w'_{11} - w_{00}) + \Delta u. \end{aligned} \quad (13)$$

Die Lage der Umwandlungstemperatur hängt also von den Differenzen der Wechselwirkungsenergien $(w''_{11} - w'_{11})$ und $(w'_{11} - w_{00})$, der Exzeßenergie Δu eines einzelnen Konformationsfehlers, dem Bruchteil Φ_{11} der energetisch günstigen $(1;1)$ -Konfigurationen und der Anzahl der unterscheidbaren 1-Isomeren ab.

Die Existenz einer Umwandlung ist aber auch von der Größe $2w_{10} - (w'_{11} + w_{00})$ abhängig. Eine Umwandlung kann nur dann stattfinden, wenn unter den Ketten eine Aggregationstendenz zur Bildung von energetisch günstigen $(1;1)$ -Paaren besteht und diese Tendenz einen kritischen Wert überschreitet. Wenn die Aggregationstendenz sehr groß ist, dann ist der Unterschied zwischen den energetisch günstigen und ungünstigen Paaren $(1;1)$ klein und die Existenz einer Umwandlung wird unabhängig von Φ_{11} .

Wird nun angenommen, daß sich im Bereich einer Umwandlung nur die energetisch günstigen Paare ausbilden, und läßt man den Einbau von mehr als einem Defekt in die Alkylkette zu, so erhält man für die Umwandlungstemperatur

$$T_{u1} = \frac{q/2(w_{11} - w_{1-1,1-1}) + \Delta u_1}{k \ln(\Phi_{11}^3 \gamma_1 - \ln \Phi_{1-1,1-1}^3 \gamma_{1-1})} \quad (14)$$

Für die freie Energie eines Systems am Umwandlungspunkt folgt dann

$$\frac{F}{N} = U_0 + \frac{q}{2} w'_{11} + l\Delta u - kT \ln(\Phi_{11}^{q/2} \gamma_1) \quad , \quad (15)$$

wobei

k = Boltzmannkonstante

q = Koordinationszahl (= 6)

Δu = Exzeßenergie eines Baufehlers

l = Zahl der vorhandenen Konformationsisomeren

γ = Zahl der möglichen Anordnungen von Baufehlern

Aus der Bestimmungsgleichung der freien Energie läßt sich die Gleichung für die innere Energie U/N und für die Entropie S/N festlegen.

Zur Bestimmung von γ_1 wird angenommen, daß ein Konformationsfehler in Form einer Kinke drei Kettenglieder umfaßt. Eine Kette mit acht Gliedern ($Z = 8$) und zwei Konformationsfehlern ($l = 2$) bildet sechs unterscheidbare Isomere, wobei jedes dieser Isomeren zwei unterscheidbare Lagen einnehmen kann ($gt\bar{g}$ und $\bar{g}tg$). Es gilt daher

$$\gamma_1 = 2^1 \left(\frac{n - 2l}{1} \right) \quad (16)$$

Für die Umwandlungsenthalpie am Umwandlungspunkt T_{ul} gilt

$$\Delta_1 \left(\frac{U}{N} \right) = q/2 (w'_{11} - w'_{1-1,1-1}) + \Delta u \quad (17)$$

Für die Umwandlungsentropie am Umwandlungspunkt T_{ul} gilt

$$\Delta_1 \left(\frac{S}{N} \right) = k \ln(\Phi_{11}^{q/2} \gamma_1 - \ln \Phi_{1-1,1-1}^{q/2} \gamma_{1-1}) \quad (18)$$

Außerdem gilt

$$T_{ul} = \Delta_1(U/N) / \Delta_1(S/N) \quad (19)$$

Bei vorgegebenen Umwandlungsenthalpien, wie sie z.B. aus Messungen der spezifischen Wärme erhalten wurden, bekannten Umwandlungstemperaturen T_{ul} , bekannter Exzeßenergie Δu , festgelegter Koordinationszahl ($q = 6$) und Zahl der Kettenglieder n , läßt sich für jedes l die Größe von $(w'_{1l} - w_{00})$ und Φ_{1l} berechnen.

Aus Messungen der spezifischen Wärme an dem System n -Tetradecylammonium-Beidellit- n -Tetradecanol wurde die Umwandlungsenthalpie auf etwa 0,72 kcal/mol Kinken bestimmt. Unter der Annahme, daß diese Umwandlungsenthalpie bei Systemen mit anderen Kettenlängen der Kationen und Alkanole in erster Näherung als konstant betrachtet werden kann, konnte die Größe von Φ_{1l} in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylketten bestimmt werden. Hierzu wurde für $3(w'_{1l} - w'_{1-1,1-1}) + \Delta u$ der aus den kalorimetrischen Messungen bestimmte Wert in vorliegendem Fall auf 360 k($^{\circ}$ K) festgelegt. Weiter wurden bei den einzelnen Systemen gemessene Umwandlungstemperaturen und die doppelten Kettenlängen der Kationen bzw. Alkanole eingesetzt, da diese in einer Doppelschicht angeordnet sind. Nach Gl. (14) wurden dann die Werte von Φ_{1l} berechnet. Die eingesetzten und berechneten Werte sind in der Tab. 10 zusammengestellt.

Wie aus der Abb. 18 zu erkennen ist, nimmt Φ_{1l} mit steigender Kettenlänge $n_c = n_a$ ab. Ebenso nimmt Φ_{1l} mit steigender Anzahl der Defekte in einer Alkylkette ab.

Wird Φ_{1l} kleiner, so bedeutet das, daß der Bruchteil der energetisch günstigen Paarungen von zwei Defekten in benachbarten Ketten klein wird, d.h. es gibt weniger Anordnungs-

Tab. 10: Berechnung von γ_1 nach Gl. (16) und von Φ_{11} nach Gl. (14) mit

$$q = 3 \text{ und } \frac{\Delta u + (w_{11} - w_{1-1,1-1})}{k} = 540 \text{ K} (^{\circ}\text{K})$$

Zahl der C-Atome in den Alkylket- ten mit $n_a = n_c = n$	Umwand- lungs- tempe- ratur $T_u (^{\circ}\text{K})$	Zahl der Defekte	γ_1	Φ_{11}
10	311	1	36	.439
10	343	2	480	.259
12	315	1	44	.409
12	332	2	760	.224
12	352	3	6528	.152
14	322	1	52	.383
14	331	2	1104	.196
14	345	3	12320	.123
14	363	4	77520	.091
16	329	1	60	.363
16	338	2	1512	.174
16	348	3	20800	.101
16	365	4	170016	.069
18	333	1	68	.346
18	347	2	1984	.157
18	362	3	32480	.085
18	375	4	327600	.054

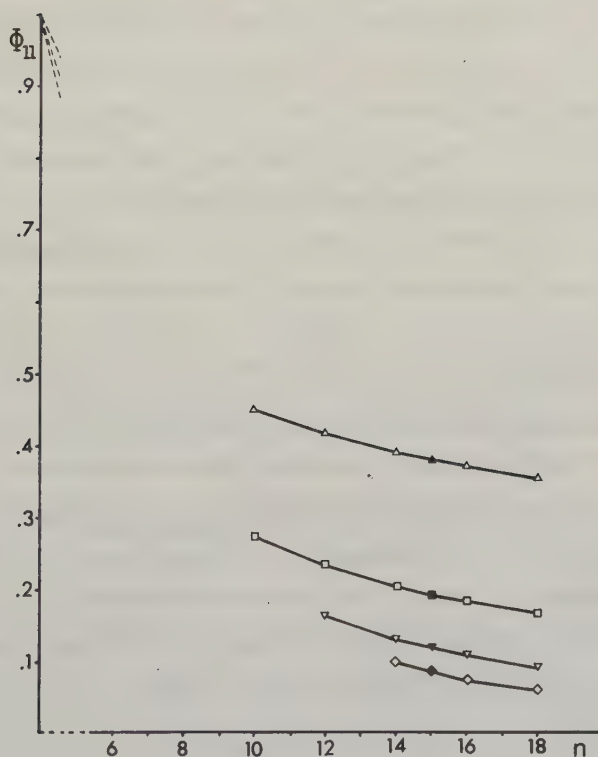


Abb. 18: Bruchteil der energetisch günstigen (1;1)-Paare in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n ($n_a = n_c = n$)

Δ = Umwandlung β_0/β_1 ($l = 1$)

$\square$ = Umwandlung β_1/β_2 ($l = 2$)

∇ = Umwandlung β_2/β_3 ($l = 3$)

$\diamond$ = Umwandlung β_3/β_4 ($l = 4$)

möglichkeiten zweier benachbarter Defekte, die in einer energetisch günstigen Wechselwirkung stehen. Ein kleines Φ_{11} bedeutet somit eine Struktur, bei der die Defekte geordnet sein sollten. Ist die Ordnung der Defekte in Systemen mit verschiedenen Kettenlängen gleich, wie z.B. bei einem Kinkblock, so sollte bei einer längeren Kette Φ_{11} kleiner sein als bei einer kürzeren Kette, da der Bruchteil der energetisch günstigen Paarungen eine Funktion der Kettenlänge ist.

Werden in eine Alkylkette mehr als ein Defekt eingebaut, so ergibt sich ganz natürlich eine Einschränkung der Anordnungsmöglichkeiten günstiger Lagen für die Defekte in benachbarten Alkylketten.

Durch graphische Interpolation wurden die Φ_{11} für das System n-Pentadecylammonium-Beidellit-n-Pentadecanol bestimmt und daraus die Umwandlungstemperaturen berechnet. Diese stimmen mit den experimentell gemessenen Umwandlungstemperaturen überein. Durch eine direkte Interpolation aus bekannten Umwandlungstemperaturen können die gesuchten Umwandlungstemperaturen nicht ermittelt werden (Tab. 11).

In der Theorie von Baur wird vorausgesetzt, daß

$$2 w_{10} < w_{00} + w_{11} ,$$

d.h. daß bevorzugt Kettenpaarungen gebildet werden, bei denen entweder zwei ungestörte oder zwei Ketten mit Konformationsfehlern benachbart sind.

Es könnte aber auch sein, daß Paarungen von benachbarten Ketten mit ungestörter und defekter Konformation (Paarungen (1;0)) energetisch günstiger sind. Dann würde sich die

Ungleichung umkehren nach

$$2 w_{10} > w_{00} + w_{11} .$$

In diesem Fall gäbe es wesentlich mehr Möglichkeiten der Verteilung der Defekte über die ganze Lamelle, so daß diese entropiebegünstigt sein sollte.

Bei Kettenpaarungen (1;1) mit w_{11} sind die Anordnungsmöglichkeiten benachbarter Defekte infolge sterischer Gründe stark eingeschränkt, so daß es zur Ausbildung regelmäßiger Kinkblöcke kommen muß.

Tab. 11: Vergleich von experimentellen, berechneten und interpolierten Umwandlungstemperaturen für die Phasenumwandlungen β_i/β_{i+1} des n-Pentadecanolkomplexes von n-Pentadecylammonium-Beidellit

Phasen- umwand- lung β_i/β_{i+1}	Experimentell bestimmte Umwandlungs- temperatur °C	Nach Gl. (14) berechnete Umwandlungs- temperatur °C	Interpo- lierte Umwandlungs- temperatur °C
β_0/β_1	55	55	52,5
β_1/β_2	60	60	61,5
β_2/β_3	67	67	73,5
β_3/α_1	79	79	91,0

3.5. Anordnungsmöglichkeiten der Kinken zueinander

Wie die Überlegungen im vorhergehenden Abschnitt zeigen, wird die Zahl der möglichen Konformationsfehler außerordentlich groß. Die Annahme bestimmter Wechselwirkungen zwischen gekinkten und ungekinkten Ketten schränkt die Zahl stark auf die günstigen Möglichkeiten ein. Aber auch diese Zahl ist noch sehr groß. Aus experimentellen Daten kann man die Kinkenverteilung nur grob angeben. Da die Umwandlungen scharf sind, sollten sie hoch kooperativ erfolgen. Es erschien daher sinnvoll, die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten modellmäßig zu diskutieren, um eventuell Anordnungen herauszufinden, die sich auch experimentell nachweisen lassen.

In diesem Zusammenhang muß man zunächst die Verteilungsmöglichkeiten von Kinken in einer monomolekularen Schicht diskutieren. Dabei muß auch der Einfluß der Packungsdichte der Alkylketten auf die Verteilung der Kinken berücksichtigt werden. Wird zu einer Alkylkettendoppelschicht übergegangen, so kommt neben den Verteilungsmöglichkeiten auf die einzelnen Schichten die Problematik der Kopplung beider Schichten der Bilayer hinzu.

Sind die Kinken zu blockartigen Strukturen geordnet, dann erhebt sich die Frage nach der Art der Ordnung solcher Blockstrukturen und ihrer Verteilung und Ausdehnung im Schichtzwischenraum. Darüber hinaus erhebt sich die Frage nach der Sequenz solcher Blöcke in Richtung der Schichtnormalen (Stapelvarianten).

3.5.1. Verteilung von Kinken in einer monomolekularen Schicht

Experimentell läßt sich die Bildung von Kinken jeweils durch Stufen im Schichtabstand feststellen. Die erste so erkennbare Kinkenbildung bedeutet, daß pro Kettenpaar der Bilayer eine Kinke vorliegen muß. Dies kann durch unterschiedliche Anordnungen in den beiden Monoschichten erreicht werden:

a) In einer der beiden Monoschichten enthalten alle Ketten je eine Kinke, in der zweiten Monoschicht dagegen liegen alle Ketten in all-trans-Konformation vor.

b) In jeder der beiden Monoschichten wechseln Bereiche, in denen alle Ketten gekinkt sind, mit solchen ab, die all-trans-Ketten enthalten. Die einzelnen Bereiche können unterschiedliche Größe haben; sie müssen aber in den beiden zum Bilayer vereinigten Schichten genau korrespondieren.

c) Im Extremfall unendlich kleiner Bereiche müssen in beiden Monoschichten jeweils gekinkte Ketten und all-trans-Ketten regelmäßig alternieren.

Für eine eingehende Diskussion brauchen hier nur die Fälle a) und c) betrachtet werden, in beiden Fällen einmal als Systeme mit dichter Packung von all-trans-Ketten im Grundzustand, zum anderen mit einer lockeren Packung.

Fall a):

Sind die Alkylketten in der all-trans-Konformation dicht gepackt (Abb. 19 a), so ist die Kinkenbildung nur möglich, wenn sich gleichzeitig die laterale Packungsdichte im Kettenbündel erniedrigt (Abb. 19 b - d). Dabei ist es gleichgültig,

ob die Kinken in der ac-Ebene gerichtet (c,d) oder statistisch verteilt sind. Nur wenn die Kinken optimal zu einem Block geordnet und "verhakt" sind, kann die Packungsdichte nahezu unverändert bleiben. Die intermolekularen Abstände erreichen hier trotz des Kinkenbaus den kleinst möglichen Wert. Dabei müssen die Kinken gleichläufig und in benachbarten Ketten jeweils um zwei Methylengruppen versetzt sein (Abb. 19 c).

Zur Untersuchung der verschiedenen Kinkblöcke wird die Ordnung in der a-c-Ebene herangezogen. Im dicht gepackten Block e) schneidet die Verbindungsgerade der Kinken die hypothetische c- und a-Achse jeweils bei +1. Dementsprechend erhält der Block die Bezeichnung 101-Block. Im Block der Abb. 19 b werden die c-Achse bei +1, die a-Achse bei -1 geschnitten; es liegt also ein $\bar{1}01$ -Block vor. In der Anordnung der Abb. 19 c liegen alle Kinken auf einer Geraden parallel zur a-Achse; der Kinkblock muß die Bezeichnung 001-Block erhalten.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn im Ausgangszustand keine dichteste Packung der all-trans-Ketten vorliegt (Abb. 19 f). Hier lassen sich alle vier Möglichkeiten (101-Block (19 j), $\bar{1}01$ -Block (19 g) und 001-Block (19 h) und statistisch (19 i)) ohne nennenswerte Änderung der lateralen Packungsdichte realisieren. Bei den geordneten Blöcken kommen nur die eigentlichen Defektbereiche einander etwas näher. Die Kettenteile beiderseits der Störung halten ihren Abstand bei. Im statistischen Fall behält nur der eine Teil der Ketten den lateralen Abstand zueinander, während bei einem anderen Teil der Ab-

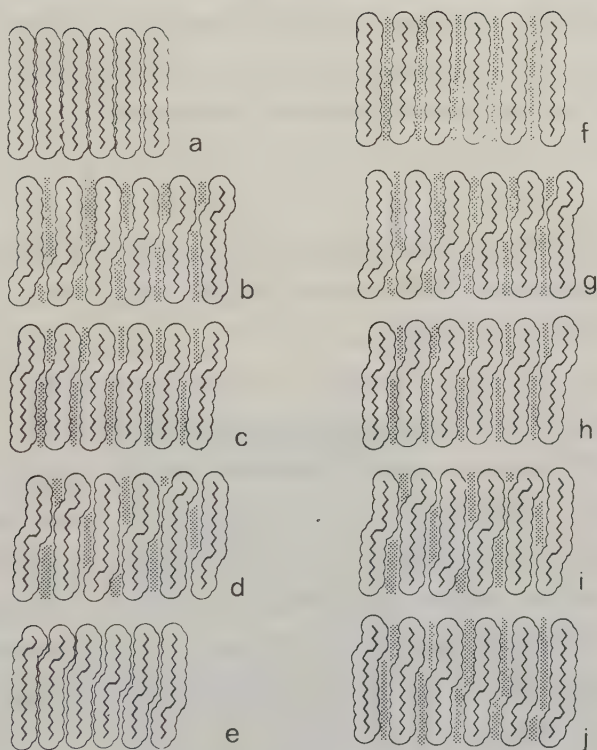


Abb. 19: Anordnungsmöglichkeiten von Kinken in einer monomolekularen Schicht von n-Alkylketten bei unterschiedlicher Packungsdichte im Ausgangszustand: a) dicht gepackte all-trans-Ketten; b) 101-Kinkblock; c) 001-Kinkblock; d) statistische Verteilung; e) 101-Kinkblock; f) locker gepackte all-trans-Ketten; g) 101-Kinkblock; h) 001-Kinkblock; i) statistische Verteilung; j) 101-Kinkblock.

stand verkürzt, bzw. um den gleichen Betrag vergrößert wird.

Da die Potentialkurve bei einer Paarnäherung asymmetrisch verläuft, wird bei gleicher Verschiebung aus der Ruhelage van-der-Waals-Energie gewonnen. In diesem Falle sollte daher die statistische Verteilung begünstigt sein. Hier wäre ausserdem noch mit einem Entropiegewinn zu rechnen.

Fall c):

Wird jeweils nur in jede zweite Kette eine Kinke eingebaut, muß sich bei hoher Packungsdichte die laterale Packung erniedrigen. Dadurch geht auf alle Fälle van-der-Waals-Energie verloren. Liegt dagegen im Ausgangszustand nicht die dichteste Packung vor, so kann die Kinkenbildung in jeder zweiten Kette zu einem Energiegewinn führen. Die Kinken der jeweils übernächsten Kette brauchen nicht zueinander geordnet sein, so daß diese Anordnung entropisch günstig wäre.

Bei den bisherigen Überlegungen wurden nur zweidimensionale Ordnungen innerhalb der Monoschicht berücksichtigt. Die Ordnung dieser a-c-Blöcke in b-Richtung kann analog diskutiert werden.

3.5.2. Verteilung von Kinken in Bilayers

Bei der Anordnung zweier Monoschichten in Bilayers treten keine grundsätzlich neuen Probleme auf. Der Abstand der beiden polaren Endgruppen einer solchen Doppelschicht muß überall gleich sein, der Abstand der aufeinanderstoßenden Methylendgruppen von den polaren Endgruppen dagegen nicht, d.h. die beiden Monoschichten können mit ihren Methylendgruppen

untereinander verzahnt sein. In den Fällen b) und c) müssen sie es. Im Fall c) müßte jeweils eine Struktur besonders geordneter Art entstehen, wenn eine Kette mit all-trans-Konformation auf eine Kette mit einer Kinke trifft; die dabei entstehende Verzahnung könnte einen zusätzlichen Gewinn an Grenzflächenenergie bedeuten. Dieser Fall ist in Abb. 20 dargestellt.

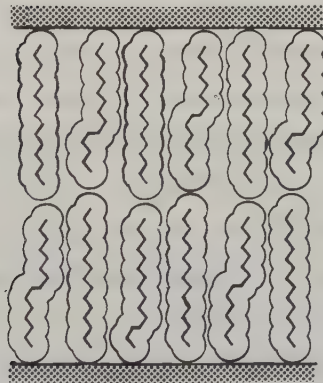


Abb. 20: Anordnung von Kinken in einer Doppelschicht, wobei regelmäßig nur jede zweite Kette mit einem Konformationsfehler behaftet und nur von ungestörten Ketten umgeben ist.

Die Kinkenbildung erfolgt im Bereich der β -Phasen ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung. Von den bisher diskutierten Modellen dürften daher nur diejenigen näher berücksichtigt werden, die keinen dichtest gepackten Grundzustand voraussetzen (mit Ausnahme eines 101-Blocks (Abb. 19 e)). Zum gleichen Ergebnis führt die quantitative Betrachtung der vorhandenen Packungsdichte (vgl. S. 70). Sie beträgt bei Beidellit $22,9 \text{ \AA}^2/\text{Kettenpaar}$. Wird in eine Alkylkette eine Kinke eingebaut, so erhöht sich der Platzbedarf der Kette, wenn diese in ihrer ursprünglichen Orientierung verbleibt und die Konformationsfehler benachbarter Ketten gegenseitig nicht verzahnen. Er läßt sich auf ca. $28 - 30 \text{ \AA}^2$ abschätzen. Damit läßt sich für die erste Kinke nur der Fall c) (Abb. 20) realisieren. Wenn die Konformationsfehler benachbarter Ketten gegenseitig verhaken können, läßt sich der Fall a) (Abb. 19 e) realisieren.

Einen Hinweis darauf, welches der Modelle tatsächlich in den Schichtstrukturen realisiert wird, könnten Alkanolkomplexe mit Oleylalkohol geben. Hier ist in der Alkylkette des Alkanols durch die cis-Bindung eine pseudo-gauche-Bindung fest eingebaut, so daß sich eine Kinke vermutlich so bildet, daß die bereits vorhandene pseudo-gauche-Bindung in einer cis-t-g-Bindung beteiligt wird. Die cis-Bindung ist in der Kette zwischen C-Atom 9 und 10 fixiert. Es könnten daher nur mehr 001-Kinkblöcke realisiert werden, die entweder streng in einer Ebene liegen oder in denen alternierend die C-Atome 9 - 12 bzw. 7 - 10 beteiligt sind. In beiden Fällen würde der Platzbedarf nicht ausreichen. Liegt dagegen der Fall c)

vor, und ist das Verhältnis der gesättigten zu ungesättigten Ketten genau 1:1, so spielt die Lage der Kinke keine Rolle mehr. Die Packung all-trans-Kette - cis-kink-Kette ist möglich. Jede gekinkte Kette wäre dann von defektfreien Ketten umgeben, und in der Doppelschicht würde auf eine gestreckte Kette jeweils eine gekinkte Kette stoßen. Tatsächlich wird bei den Octadecanolkomplexen mit entsprechendem Anteil an cis-Bindungen bei Raumtemperatur ein Schichtabstand gefunden, der um etwa $1,2 \text{ \AA}$ geringer ist als bei dem reinen Octadecanolkomplex^{67,68}).

Wenn man bei den Messungen eine erste Stufe findet, dann bedeutet das, daß in jedem Kettenpaar im Mittel eine Kinke eingebaut ist. Das ist aber nicht zwingend, denn es könnte sein, daß alternierend im Schichtzwischenraum A zwei Kinken eingebaut sind und im Schichtzwischenraum B keine. Damit ergeben sich Möglichkeiten von Stapelvarianten.

3.5.3. Einbau einer zweiten Kinke

Infolge der zur Verfügung stehenden Platzverhältnisse, lassen sich die Möglichkeiten für den Einbau einer zweiten Kinke stark einschränken.

1. Die zweite Kinke wird in die noch ungestörten Ketten eingebaut. Dann müssen in beiden Monoschichten verzahnte Blöcke entsprechend der Abb. 22 a auftreten.
2. Die zweite Kinke wird in eine Kette eingebaut, die bereits eine Kinke enthält. In diesem Fall sind wieder die Möglichkeiten Fall a) oder c) realisierbar. Im Fall a) kann die Kinke beliebigen Drehsinn haben, die entsprechende

Kinke in der benachbarten Kette muß aber eine Verzahnung ermöglichen. Im Fall c) müßte die zweite Kinke entgegengesetzten Drehsinn haben.

3.5.4. Anordnung der Kinken in Kinkblöcken und Anordnungsmöglichkeiten der Kinkblöcke

Werden in den Bilayerstrukturen (101)-Kinkblöcke gebildet, so gibt es bei einer Schichtabstandsänderung von $1,0 - 1,3 \text{ \AA}$, die einem Kinkinkrement entspricht, einige unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten der entstandenen Kinkblöcke. Diese sind schematisch in den Abb. 21 und 22 dargestellt.

1. In jedem Bilayer ist jeweils ein Kinkblock eingebaut. Dabei muß weiter unterschieden werden:

a) Kinkblock ist auf beide Schichten der Alkylketten des Bilayers gleichmäßig verteilt (Abb. 21 a).

b) Kinkblock bleibt nur auf eine Hälfte des Bilayers beschränkt, wobei gleichlaufende (Abb. 21 b) und gegenlaufende Blöcke (Abb. 21 c) möglich sind.

c) Weiter sind Stapelvarianten der verschieden angeordneten Kinkblöcke aus 1.b) möglich.

2. Kinken werden nur in jedem zweiten Schichtzwischenraum eingebaut, d.h. in der Hälfte der Schichtzwischenräume verbleiben die Alkylketten in der all-trans-Konformation, in der anderen Hälfte werden zwei Kinken in einem Bilayer eingebaut. Für diese müssen ebenfalls einige unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten diskutiert werden:

a) Kinkblöcke mit je zwei Kinken sind gleichmäßig auf bei-

de Schichten der Alkylketten im Bilayer aufgeteilt (Abb. 22 a).

b) Zwei Kinken oder eine Kinke höherer Ordnung ($2g3$), die nicht unterscheidbar sind, befinden sich ausschließlich in einer der beiden Schichten des Bilayers (Abb. 22 b).

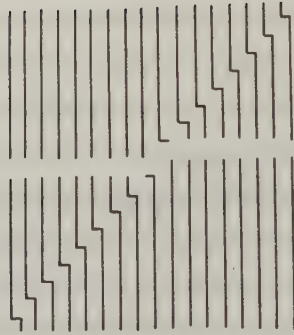
c) Geordnete Kinkblöcke mit zwei Kinken sind abwechselnd auf beide Schichten verteilt, wobei in einem Übergangsbereich jeweils in einer Schicht des Bilayers nur je eine Kinke eingebaut ist (Abb. 22 c).

d) In jeder der beiden Schichten sind jeweils Bereiche mit nur einem Kinkblock vorhanden (Abb. 22 d).

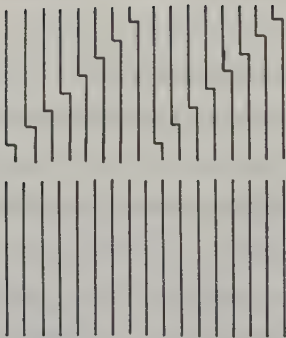
e) Es bestehen weitere Anordnungsmöglichkeiten, die durch verschiedene Stapelvarianten gegeben sind.

Bei einer weiteren Schichtabstandsänderung von $1,0 - 1,3 \text{ \AA}$, also bei der β_1/β_2 -Umwandlung, wächst die Anzahl der möglichen Anordnungen von Kinkblöcken. Prinzipiell sind diese jedoch nur entsprechende Kombinationen der bereits erwähnten Anordnungsmöglichkeiten.

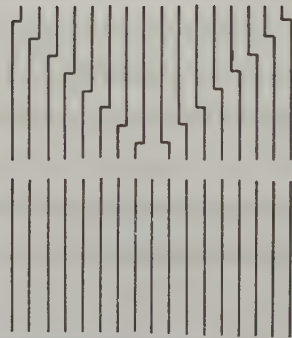
Bei einem statistischen Bild der Kinkblöcke ist deren laterale Ausdehnung von der Packungsdichte und der Kettenlänge der Alkylketten abhängig. Bei zu geringer Packungsdichte ist ein Verhaken der Konformationsfehler nicht immer erforderlich, so daß Bereiche mit geordneten Blöcken und Bereiche mit statistischer Verteilung der Defekte auftreten könnten. Ist die Packungsdichte hingegen so groß, daß eine Bildung von Kinken das Ausbilden von Blöcken erfordert, so sollte die Ausdehnung solcher Blöcke, wie schematisch in Abb. 23



a



b



c

Abb. 21: Anordnungsmöglichkeiten von Kinkblöcken in einer B_1 -Phase:

- a) gleichmäßige Verteilung auf den gesamten Bilayer
- b) und c) Kinkblöcke nur in einer Schicht des Bilayers

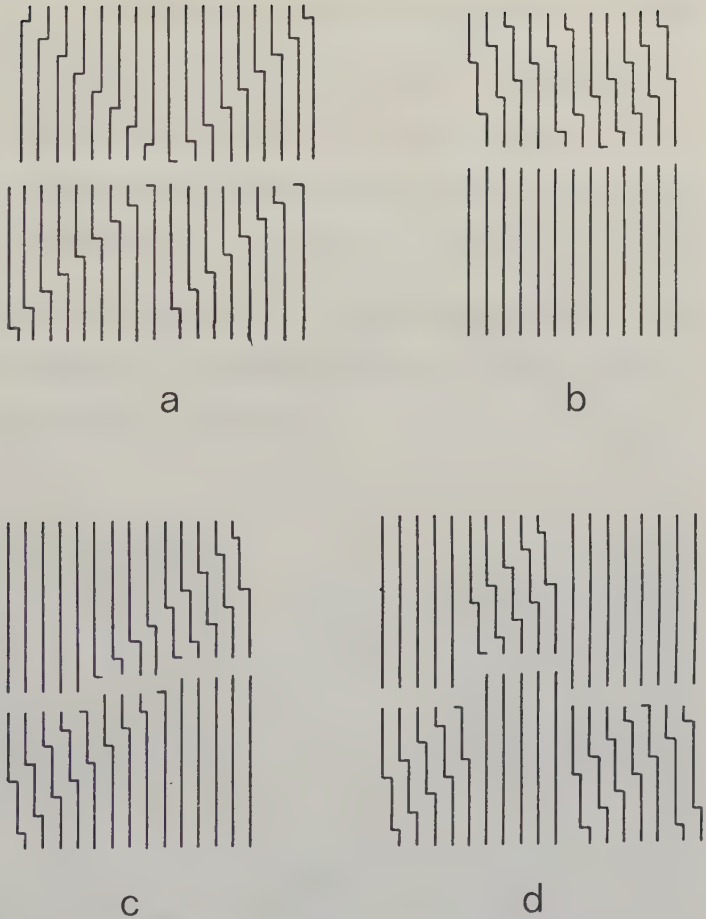


Abb. 22: Anordnungsmöglichkeiten von Kinkblöcken in einer β_2 -Phase:

- a) zwei Kinken sind gleichmäßig über den gesamten Bilayer verteilt
- b) zwei Kinken befinden sich nur in einer Schicht des Bilayers
- c) Kinkblöcke aus zwei Kinken sind abwechselnd auf beide Schichten des Bilayers verteilt, mit Übergangsbereich
- d) wie c), ohne Übergangsbereich

dargestellt, kettenlängenabhängig sein.

Das Auftreten von Kinkblöcken konnte vorläufig experimentell nicht gesichert werden. Die sprunghaften Abstandsänderungen innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs sprechen für eine hoch kooperative Reaktion. Als Folge davon wäre das Auftreten von Blockstrukturen zu verstehen. Nachdem aber in den röntgenographischen Untersuchungen bei und oberhalb Raumtemperatur keine Überstrukturen zu erkennen sind, ist das statische Bild von Kinkblöcken sicherlich nicht richtig.

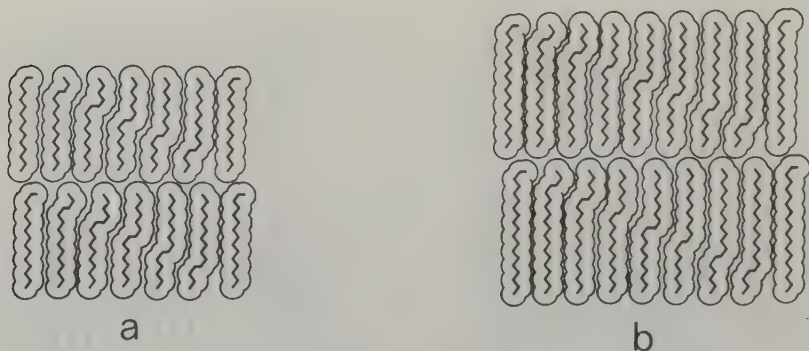


Abb. 23: Die laterale Ausdehnung eines optimal angeordneten 101-Kinkblocks in Abhängigkeit von der Kettenlänge:

- a) $n = 14$; die laterale Ausdehnung umfaßt 7 Alkylketten
- b) $n = 18$; die laterale Ausdehnung umfaßt 9 Alkylketten

3.6. n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten
mit unterschiedlicher Kettenlänge der Kationen und der
Alkanole ($n_c \neq n_a$)

Bei den hier untersuchten Modellen lassen sich die n-Alkylammoniumkationen und die n-Alkanole unabhängig voneinander einführen. Damit ist es auch möglich, Modellstrukturen aufzubauen, bei denen ungleich lange Ketten in einem definierten Verhältnis zueinander vorliegen. In einer solchen Struktur können Hohlräume entstehen, die sich auf die Kinkbildung auswirken können. Aus diesem Grunde war es interessant, derartige Systeme eingehender zu untersuchen. Derartige Modelle sind auch von Interesse im Zusammenhang mit theoretischen Ansätzen zur Behandlung nichtgeordneter Polymerer⁶⁹⁾. In einer Betrachtungsweise kann man diese als Mischkristalle auffassen, indem man definierte Baueinheiten mit Löchern mischt. Dieses System kann man dann im Sinne der Mischphasenthermodynamik behandeln. Im vorliegenden Fall scheint es möglich zu sein, Modellsysteme zu bauen, die für Untersuchungen in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein könnten.

Da das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten zueinander vorgegeben ist, können Löcher unterschiedlicher Größe in definierter Konzentration erzeugt werden. Dabei tritt ein grundsätzliches Problem auf. Da die Kationen der einzelnen Schichten statistisch zueinander angeordnet sind, muß damit gerechnet werden, daß der Schichtabstand von drei unterschiedlichen Alkylkettenpaarungen in den bimolekularen Schichten

bestimmt werden kann:

1. von zwei senkrecht übereinander stehenden Alkanolketten ($n_a + n_a$),

2. von zwei übereinander stehenden Alkylammoniumketten ($n_c + n_c$) und

3. von einer Alkanolkette und einer Alkylammoniumkette, die senkrecht zur Schichtebene stehen und eine Doppelschicht bilden ($n_a + n_c$).

Bei gleichbleibender Stöchiometrie im Zwischenschichtraum, also 2,03 Alkylketten je Formeleinheit, läßt sich die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Kettenpaarungen angeben.

Bezeichnet man mit z die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Kettenpaarung in einer Formeleinheit $(Si,Al)_4O_{10}$ zu finden

(z_{aa} = Wahrscheinlichkeit für eine Kettenpaarung $n_a + n_a$,

z_{ac} = Wahrscheinlichkeit für eine Kettenpaarung $n_a + n_c$,

z_{cc} = Wahrscheinlichkeit für eine Kettenpaarung $n_c + n_c$),

mit ξ die Schichtladung (= Zahl der Alkylammoniumkationen pro $(Si,Al)_4O_{10}$) und mit n die Gesamtzahl der Ketten im Zwischenschichtraum einer Formeleinheit (= 2,03), dann ergibt sich

$$z_{aa} = \frac{(n - \xi)^2}{n^2}$$

$$z_{cc} = \frac{\xi^2}{n^2}$$

$$z_{ac} = \frac{2(n - \xi)\xi}{n^2}$$

Bei den n -Alkanolkomplexen des Beidellits ($\xi = 0,44$) ist somit die Kettenpaarung $n_a + n_a$ mit $z_{aa} = 0,613$ die mit Abstand häufigste, die Kettenpaarung $n_a + n_c$ mit $z_{ac} = 0,340$

die zweithäufigste und die Kettenpaarung $n_c + n_c$ mit $z_{cc} = 0,047$ relativ selten.

Man würde zunächst erwarten, daß jeweils die längste Kettenpaarung den Schichtabstand bestimmt. Wenn diese jedoch die seltenste ist, würde ein besonders großes Hohlraumvolumen entstehen (Abb. 24 c). Dies ist unwahrscheinlich. Es wird daher nicht in allen Fällen die längste Paarung den Abstand bestimmen. Durch Einbau von Störungen können sich die weniger häufigen längeren Paarungen verkürzen. Damit kann eine etwas dichtere Packung erreicht werden. Bei Beidellit sollte die häufigste und längste Paarung $n_a + n_a$ abstandsbestimmend sein, wenn die Ketten der Alkanole länger sind als die der Kationen ($n_a > n_c$) (Abb. 24 b). Gilt dagegen $n_c < n_a$, so wird die längste Paarung $n_c + n_c$ nicht den Abstand bestimmen, sondern die häufigere Kettenpaarung $n_a + n_c$ (Abb. 24 a). Dabei müssen sich Paare von Ketten der längeren Alkylammoniumkationen ($n_c + n_c$) adaptieren. Diese Voraussage wird durch die an den Alkanolkomplexen gemessenen Schichtabstände bestätigt³⁸⁾.

Die Ergebnisse mit einer Vielzahl von untersuchten Systemen sind in den Tab. 31 - 36 (Anhang) zusammengefaßt. Eine Auswahl davon ist in den Abb. 25 - 27 dargestellt. In der Abb. 25 sind die Schichtabstände des n-Tetradecylammonium-Beidellits mit verschiedenen n-Alkanolen in Abhängigkeit von der Alkanolkettenlänge aufgetragen. Bezugspunkt in der Kurve ist das System, in dem die Alkanolkettenlänge gleich der Kationenkettenlänge ist ($n_a = n_c = 14$). Zum Vergleich sind zwei Hilfsgeraden eingezeichnet. Die steilere

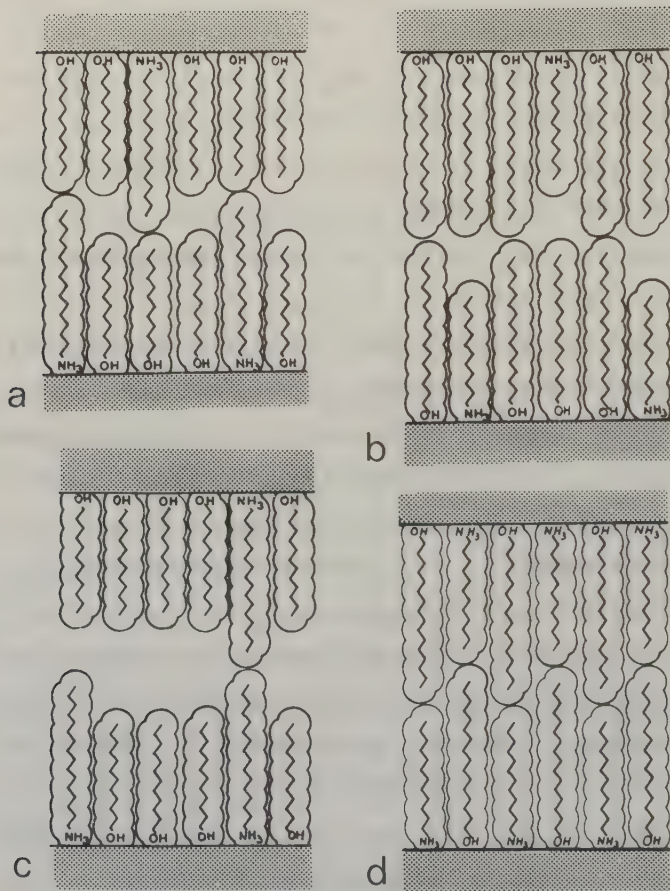


Abb. 24: Idealisierte Darstellung der Anordnung von Alkylketten im Schichtzwischenraum von n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit $n_a \neq n_c$:

- a) $n_a < n_c$: abstandsbestimmende Kettenpaarung $n_a + n_c$
- b) $n_a > n_c$: abstandsbestimmende Kettenpaarung $n_a + n_a$
- c) $n_a < n_c$: abstandsbestimmende Kettenpaarung $n_c + n_c$
- d) $n_a > n_c$: abstandsbestimmende Kettenpaarung $n_a + n_a$ mit gleicher Anzahl von Alkanol- und Alkylammoniumketten.

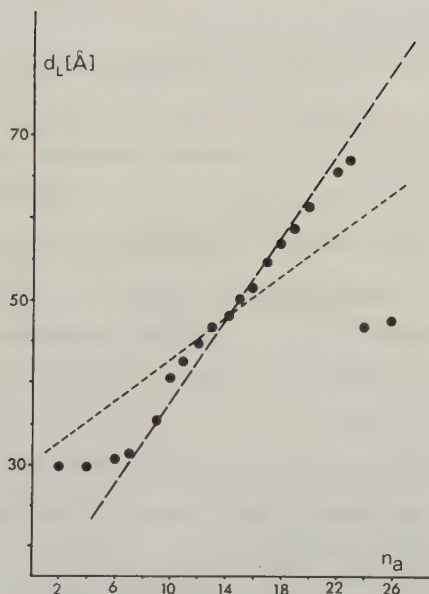


Abb. 25: Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen des n-Tetradecylammonium-Beidellits bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Kettenlänge n_a der Alkanole

davon entspricht den zu erwartenden Schichtabständen für $n_a + n_a$ als abstandsbestimmender Kettenpaarung. Die flachere wurde für die Paarungen $n_a + n_c$ berechnet.

Bei der Diskussion muß man von folgender Überlegung ausgehen. Mit dem Einbau von Defekten in einzelne Kettenpaarungen können diese kürzer werden (in keinem Falle aber länger), d.h. beim Vergleich mit theoretischen Anordnungsmöglichkeiten und experimentell bestimmten Abständen sind kleinere Schichtabstände durchaus möglich (höhere aber unmöglich).

Bei den gemessenen Schichtabständen ergeben sich vier charakteristische Bereiche:

1. Ist die Alkylkette des Alkanols nur geringfügig länger als die des Kations, dann folgen die Meßpunkte weitgehend der Kurve $n_a + n_a$ als abstandsbestimmender Paarung.

2. Ist der Unterschied zwischen der Alkanolkette und Kationenkette größer, wie z.B. hier bei Tetracosanol und Hexacosanol, tritt eine drastische Änderung ein. Hier sind aber auch die Paarungen $n_a + n_c$ nicht abstandsbestimmend. Es muß eine besondere Struktur vorliegen, die später noch eingehender diskutiert wird.

3. Im Bereich, in dem die Alkanolketten nur wenig kürzer sind als die Kationenketten, liegen die Meßwerte zwischen den Geraden für die Paarungen $n_a + n_a$ und $n_a + n_c$. Daraus ergibt sich als einzig mögliche Anordnungsmöglichkeit eine schichtabstandsbestimmende Paarung $n_a + n_c$. In den Alkylketten sind dabei Defekte eingebaut, die eine Herabsetzung des maximal möglichen Schichtabstandes verursachen.

4. Ist die Alkanolkette sehr viel kürzer als die Kette des Kations, dann ist der Schichtabstand in einem weiten Bereich von der Kettenlänge des Alkanols mehr oder weniger unabhängig. Dieser konstante Wert entspricht einer Anordnung, in der die längeren Alkylketten des Kations (senkrecht zur Silicatschichtebene in einer all-trans-Konformation) nur noch eine monomolekulare Schicht ausbilden. Offensichtlich füllen hier die beweglicheren kleinen Alkanolmoleküle die verbleibenden Hohlräume aus, um diese, in einer reinen n-Alkylammoniumverbindung instabile, Anordnung zu stabilisieren.

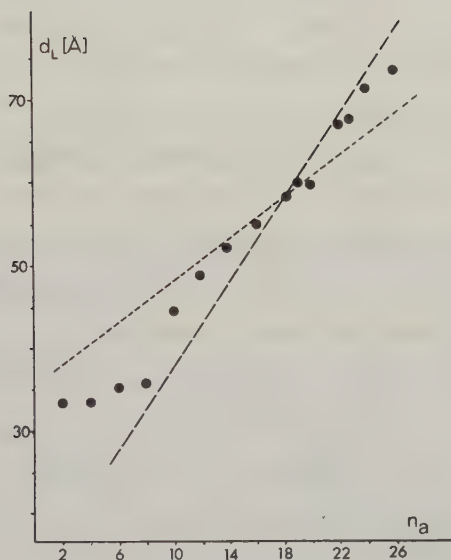


Abb. 26: Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen des n-Octadecylammonium-Beidellits bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkanole

In der Abb. 26 ist zur Demonstration des Bereiches, in dem die Kettenlänge der Kationen etwas länger ist als die der häufiger vorhandenen Alkanole, stärker herausgestellt. Es handelt sich um Alkanolkomplexe des Octadecylammonium-Beidellits mit Alkanolen verschiedener Kettenlänge (von 2 bis 26 C-Atomen). Im Prinzip sind die Verhältnisse ähnlich wie bei den Alkanolkomplexen des n-Tetradecylammonium-Beidellits. Bei sehr kurzen Alkanolmolekülen besteht nur eine geringfü-

gige Abhängigkeit von der Alkanolkettenlänge. Bei etwas längeren Ketten der Kationen als die der Alkanole wird der Schichtabstand durch die Kettenpaarungen $n_a + n_c$ bzw. durch Defekte in solchen Kettenpaarungen bestimmt. Nur bei Alkanolmolekülen, die länger sind als die Kationen, wird die Paarung $n_a + n_a$ wieder schichtabstandsbestimmend. Der sehr niedrige Schichtabstand, wie er im vorhergehenden Beispiel im Falle $n_a > n_c$ auftrat, wurde hier nicht gefunden. Im Gegensatz dazu tritt dieser stark verkürzte Schichtabstand besonders deutlich hervor, wenn das Kation sehr kurz ist. Ein Beispiel davon zeigt die Abb. 27 mit den d-Werten

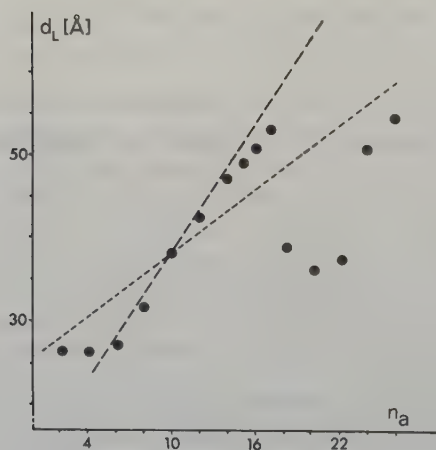


Abb. 27: Schichtabstand von n-Alkanolkomplexen des n-Decylammonium-Beidellits bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkanole

der n-Alkanolkomplexe des n-Decylammonium-Beidellits für $n_a = 18 - 22$. Es fällt auf, daß für diesen Bereich $n_a \approx 2n_c$ beträgt. Eine weitere Anomalie wird mit noch längeren Alkanolketten beobachtet. Es handelt sich hier um strukturell unterschiedliche Phasen, die im weiteren Verlauf der Arbeit noch eingehender besprochen werden (vgl. γ - und δ -Phasen).

3.7. Einfluß der Schichtladung auf den Schichtabstand bei Systemen mit $n_a \neq n_c$

Die Richtigkeit der Überlegungen über die abstandsbestimmenden Paarungen sollte sich besonders deutlich beim Vergleich von Alkanolkomplexen unterschiedlich geladener Silicate zeigen. Eine Auswahl entsprechender Meßwerte ist in der Tab. 12 zusammengestellt. Alle Schichtabstände gelten für Komplexe, in denen die Summe $n_c + n_a = \text{const} = 28$ ist. Innerhalb einer waagrechten Reihe bleibt außer der $\Sigma n_a + n_c$ auch das Verhältnis n_c/n_a konstant; es ändert sich lediglich die Schichtladung. Innerhalb einer senkrechten Reihe bleiben $\Sigma n_a + n_c$ und Schichtladung konstant, und es ändert sich das Verhältnis n_c/n_a (von 1,8 auf 0,75). In der untersten Spalte sind die berechneten Wahrscheinlichkeiten bei den verschiedenen Kettenpaarungen aufgeführt.

Für $n_a = n_c$ ist der Schichtabstand von der Schichtladung weitgehend unabhängig. Die Unterschiede liegen an der experimentellen Fehlergrenze. Für $n_a < n_c$ steigt der Schichtabstand mit steigender Ladung stark an, entsprechend der Zunahme der Häufigkeit von Paarungen $n_c + n_a$, die abstandsbe-

Tab. 12: Schichtabstände von Alkanolkomplexen einiger Alkylammonium-Schichtsilicate und die Häufigkeit der verschiedenen Kettenpaarungen in den Bilayers

C-Atomzahl der n-Alkylketten Alkanol Kation $n_a = n_c$	Mittlere Schichtladung pro $(Si,Al)_4O_{10}$ der Schichtsilicate			
	Hectorit	Montmorillonit	Beidellit	Vermiculit
	0,25	0,33	0,40	0,44
				0,67
Schichtabstände (Å)				
10	33,8	36,8	43,3	44,6
				45,3
12	47,4	47,6	47,7	47,0
				48,0
14	49,3	49,3	48,8	48,6
				48,7
16	53,0	54,0	52,1	51,9
				50,5
Berechnete Häufigkeit der Kettenpaarungen				
$z_{aa} =$	0,769	0,701	0,645	0,613
				0,449
$z_{ac} =$	0,216	0,272	0,316	0,340
				0,442
$z_{cc} =$	0,015	0,025	0,039	0,047
				0,109

stimmend sind. Mit $n_a > n_c$ dagegen sinkt der Schichtabstand mit steigender Ladung entsprechend der Abnahme der Häufigkeit von Paarungen $n_a + n_a$ von ca. 77 % auf ca. 45 %.

In den senkrechten Reihen steigt der Abstand mit sinkendem Verhältnis n_c/n_a bei allen Schichtladungen an. Der Anstieg beträgt aber bei der niedrigeren Ladung ca. 57 % (bezogen auf den kleinsten Wert), bei der höchsten Ladung dagegen nur 14 %. Dies deutet darauf hin, daß bei vergleichbaren Häufigkeiten unterschiedlicher Kettenpaarungen die Hohlraumvolumina genauer in die Deutung einbezogen werden müssen.

Weiteres experimentelles Material zeigt die Abb. 28. In ihr sind für einige ausgewählte Silicate mit Tetradecylammoniumionen (Vermiculit aus Südafrika mit der Schichtladung 0,67, Beidellit III aus Unterrupsroth mit einer Schichtladung von 0,44 und Montmorillonit aus Cypern mit einer Schichtladung von 0,40) die Schichtabstände von Alkanolkomplexen in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkanols aufgetragen. Die durchgezogene Linie gibt die Schichtabstände einer idealisierten Struktur wieder. Abgesehen von großen Abweichungen bei sehr hohen n_a -Werten, bei denen γ - oder δ -Phasen auftreten, schmiegen sich alle Meßpunkte der berechneten Grenzgeraden für $n_a + n_a$ oder der für $n_c + n_a$ als abstandsbestimmende Paarungen an. Die Abweichungen davon hängen aber deutlich von der Schichtladung ab. Bei hoher Ladung sind sie für $n_a + n_a$ -Paarungen größer als bei kleinerer Ladung. Für Paarungen $n_c + n_a$ ist es gerade umgekehrt. Auch hier muß man die Hohlräume in der Bilayerstruktur näher betrachten.

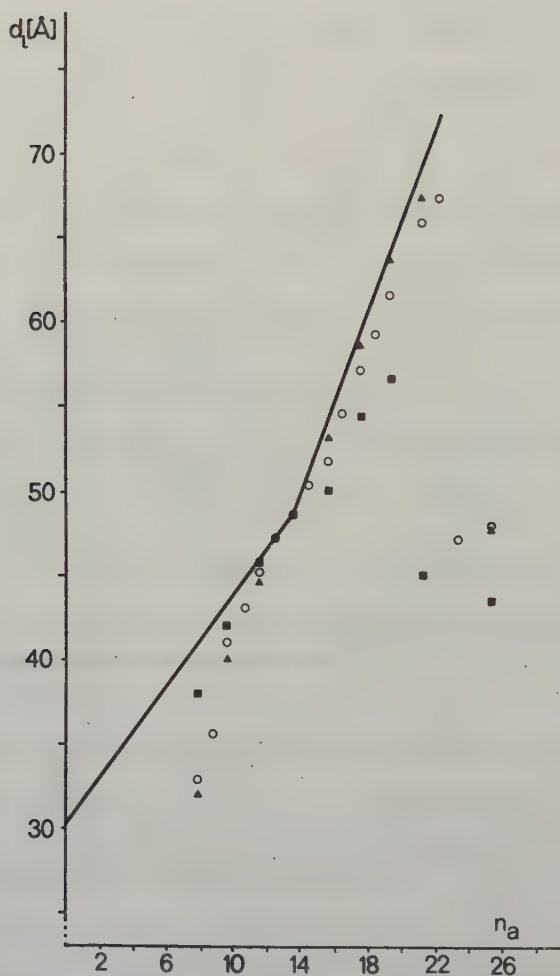


Abb. 28: Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen bei Raumtemperatur verschiedener n-Tetradecylammonium-Schichtsilicate in Abhängigkeit von der Kettenlänge n_a der Alkanole (■ = Montmorillonit/Cyperm; ○ = Beidellit/Unterrupsroth; ▲ = Vermiculit/Südafrika)

Für $n_a \neq n_c$ ergeben sich bei idealer Anordnung in Bilayers Hohlräume mit dem Volumen $2 (n_a - n_c) \Delta V_{-CH_2-}$, bzw. $(n_a - n_c) \Delta V_{-CH_2-}$ für $n_a > n_c$ und $n_a + n_a$ als abstandsbestimmender Paarung. Für den Fall $n_a < n_c$ sollten im Idealfall Hohlräume $(n_c - n_a) \Delta V_{-CH_2-}$ entstehen, gleichzeitig aber Zwischengitterplätze mit dem gleichen Volumen beansprucht werden. Dies wird zu einer teilweisen Beanspruchung der Hohlräume unter gleichzeitigem Einbau von Defekten in die längsten Paarungen führen. In der Tab. 13 sind die Häufigkeiten der verschiedenen Hohlräume zusammengestellt und für jede Schichtladung aufsummiert. Dabei wurde das beanspruchte Zwischengittervolumen vom Hohlraumvolumen subtrahiert.

Bei der Beurteilung der Hohlraumvolumina muß allerdings berücksichtigt werden, daß zumindest bei Vermiculit die Annahme einer streng statistischen Verteilung der Zwischenschichtkationen nur mehr sehr bedingt gilt, denn unter günstigen Umständen können sogar durch die Zwischenschichtkationen bedingte Überstrukturen nachgewiesen werden⁷⁰⁾. Für Glimmer muß man eher mit einer streng regelmäßigen Verteilung rechnen. Da dort, wie bei den Uranglimmern, das Verhältnis Alkalol zu Kation = 1 : 1 ist, wird der Schichtabstand für $n_a + n_c = \text{const.}$ vom Verhältnis n_c/n_a unabhängig⁷¹⁾ (Abb. 24 d).

Die Größe der berechneten Volumina und ihr Gang stimmen mit den Abweichungen der beobachteten Schichtabstände von den berechneten recht gut überein. Die beobachteten Werte sind mit Ausnahme der Fälle $n_a = n_c$ kleiner als die berechneten. Offensichtlich erleichtern die Hohlräume die Bildung

von Kinken in den sie umschließenden Kettenteilen, da dabei erheblich an van-der-Waals-Energie gewonnen wird.

Tab. 13: Häufigkeit von Hohlräumen in Bilayerstrukturen von Alkanolkomplexen verschieden geladener n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit $n_a \neq n_c$ (die Indices aa, ac und cc kennzeichnen die verschiedenen möglichen Kettenpaarungen)

Art des Hohl- raumes	Häufigkeit der verschiedenen Hohlräume V_{aa} , V_{ac} , V_{cc} für ideal statistische Kettenverteilung in den Alkanolkomplexen von			
	Hectorit (Cal.)	Montmorillonit (Geisenheim)	Beidellit (Cypern)	Vermiculit

für $n_a > n_c$ und $n_a + n_c$ abstandsbestimmend:

V_{ac}	0,216	0,272	0,316	0,340	0,442
V_{cc}	0,015	0,025	0,039	0,047	0,109

für $n_a < n_c$ und $n_a + n_c$ abstandsbestimmend:

V_{aa}	0,769	0,701	0,645	0,613	0,449
$-V_{cc}$	0,015	0,025	0,039	0,047	0,109

3.8. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten mit Alkanolen und Alkylammoniumkationen unterschiedlicher Kettenlänge ($n_a \neq n_c$)

Wie im vorangehenden Kapitel diskutiert wurde, sind bei den n-Alkanolkomplexen mit ungleich langen Alkylketten infolge der auftretenden Hohlräume bereits bei Raumtemperatur Defekte in die Alkylketten eingebaut. Diese bewirken einen kleineren Schichtabstand, als man bei der Ausbildung einer idealen Struktur erwarten würde.

Es war daher naheliegend, das Verhalten dieser Alkanolkomplexe temperaturabhängig zu untersuchen, um den Einfluß der bei Raumtemperatur teilweise vorhandenen Hohlräume zu studieren.

In den Abb. 29 - 31 sind die Schichtabstände einiger n-Alkylammonium-Beidellit-n-Alkanolkomplexe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In allen Fällen treten bei niedrigen Temperaturen wieder β_i/β_{i+1} -Umwandlungen auf, d.h. einzelne Stufen mit Stufenhöhen um $1 \text{ \AA}$. Die Zahl der Stufen nimmt mit steigender Alkanolkettenlänge zu. Bei einer bestimmten höheren Temperatur erfolgt unter drastischer Abstandsverkürzung die β/α -Umwandlung. Der Verlauf der Schichtabstände mit der Temperatur entspricht qualitativ dem der Alkanolkomplexe mit $n_a = n_c$. Deutliche Unterschiede zu den Systemen mit gleich langen Ketten zeigen sich bei der Umwandlungstemperatur β/α . Hier ist der Einfluß des Verhältnisses der Kationen- zur Alkanolkettenlänge deutlich zu erkennen.

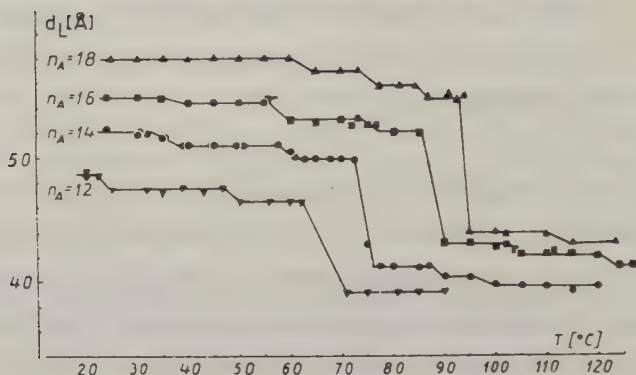


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Alkanolkomplexe von n-Octadecylammonium-Beidellit (n_a = Zahl der C-Atome der n-Alkanole)

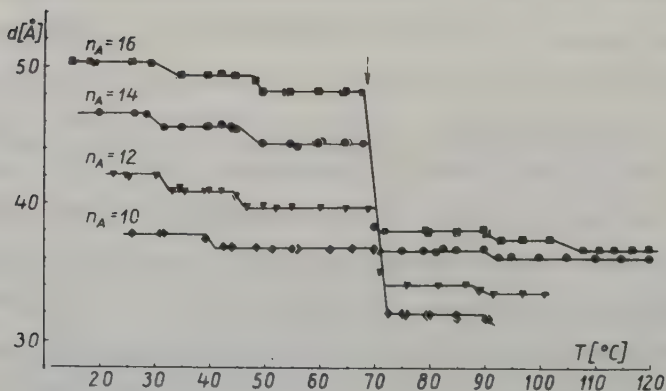


Abb. 30: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Alkanolkomplexe von n-Decylammonium-Beidellit (n_a = Zahl der C-Atome der n-Alkanole)

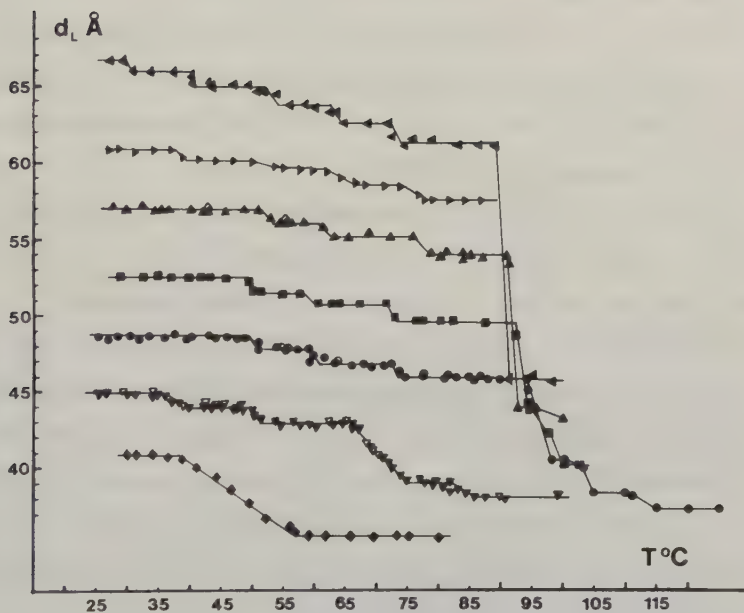


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Alkanolkomplexe von n-Tetradecylammonium-Beidellit

◄ $n_a = 22$; ► $n_a = 20$; ▲ $n_a = 18$; ■ $n_a = 16$;
 ● $n_a = 14$; ▼ $n_a = 12$; ◆ $n_a = 10$;
 (n_a = Zahl der C-Atome der Alkanole)

In den Meßreihen der Abb. 29 ist das Kation in allen Fällen länger als der Alkohol. Die Temperatur der β/α -Umwandlung steigt mit steigender Alkylkettenlänge an.

In den Meßreihen der Abb. 30 ist das Kation stets kürzer als

die Alkanolmoleküle. Hier ist die β/α -Umwandlungstemperatur weitgehend unabhängig von der Länge der Alkanolmoleküle; die Umwandlungstemperaturen schwanken nur um $\pm 1^\circ\text{C}$.

In den Meßreihen der Abb. 31 hat das Kation eine mittlere Kettenlänge. Bei Alkanolketten, die kürzer sind als die der Kationen, steigt die Umwandlungstemperatur mit der Alkanolkettenlänge an. Ist $n_a > n_c$, so wird die Umwandlungstemperatur unabhängig von der Alkanolkettenlänge.

In der Tab. 14 sind die Temperaturen der β/α -Umwandlungen für 45 untersuchte Systeme zusammengefaßt. Hier ist wieder der aus den Abb. 29 - 31 bekannte Trend zu erkennen:

Bei konstanter Kettenlänge des Alkylammoniumkations und

a) $n_c > n_a$ nimmt die Umwandlungstemperatur mit der Kettenlänge des komplexgebundenen Alkanols im Mittel um etwa 10°C je Methylengruppe zu. Abstandsbestimmende Paarung ist $n_a + n_c$.

b) $n_c < n_a$: Hier bleibt die Umwandlungstemperatur innerhalb von etwa 5°C konstant. Der Schichtabstand wird durch die Kettenpaarung $n_a + n_a$ bestimmt.

Bei konstanter Kettenlänge des Alkanols und

a) $n_c > n_a$ fällt die Umwandlungstemperatur mit steigender Kettenlänge des Kations, wobei dieser Effekt bei kürzerkettigen Alkanolen größer ist als bei längerkettigen. Abstandsbestimmende Paarung ist hier $n_a + n_c$.

b) $n_c < n_a$: Die Umwandlungstemperatur steigt um etwa 4°C pro Methylengruppe im Kation; die schichtabstandsbestimmende Paarung ist hier $n_a + n_a$.

Tab. 14: Temperaturen der β/α -Umwandlung der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-hellit (in °C)

n_c	$n_a =$	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	26
10		70		70		68		70		75		70		71		76	75
12		49		77		76		79		85							
14		40	52	71	80	87	94	88	94	86	92	85		89	95	89	87
16		36		68		84		91		95		84				97	
18				62		73		86		103	100	105		106		100	110

Für das n-Tetradecylammonium-Beidellit-System wurden auch Alkanolkomplexe mit ungerader C-Atomzahl einbezogen. Solange $n_a < n_c$ ist, steigt die Umwandlungstemperatur stark an (von 40 auf 87 °C). Wenn $n_a > n_c$ wird, bleibt die Umwandlungstemperatur konstant, allerdings für geradzahlige Alkanolkomplexe mit 88 ± 1 °C etwas tiefer als für die ungeradzahligen mit 94 ± 1 °C. Dieses Alternieren erinnert an den Verlauf der Schmelzpunkte von langkettigen n-Alkylverbindungen mit gerader und ungerader C-Atomzahl. Die Analogie zeigt, daß ein Vergleich mit dem Schmelzverhalten nicht ganz abwegig ist.

Wie bereits erwähnt, steigt die Zahl der beobachteten β_i/β_{i+1} -Umwandlungen mit der Alkylkettenlänge in den Komplexen. Die beobachtete Zahl ist in der Tab. 15 in der 6. Spalte zusammengestellt. In der letzten Spalte ist die Summe aus der Zahl der beobachteten Kinken und der aus der Differenz der Schichtabstände bei idealer Anordnung von all-trans-Ketten und den bei Raumtemperatur tatsächlich gemessenen Werten, ausgedrückt in Kinkinkrementen, angegeben.

Es wurde auch hier wieder versucht, eine kritische Kinkzahl, bei deren Überschreiten die β/α -Umwandlung erfolgt, aus einer Volumenbetrachtung herzuleiten. Dazu wurde, wie bei den Systemen mit gleich langen Ketten, das Zwischenschichtvolumen von der β_ω -Phase und von der hypothetischen $\beta_{\omega+1}$ -Phase berechnet §) und mit dem Volumenbedarf der Ketten V_k verglichen. Der Volumenbedarf V_k berechnet sich hier nach

$$V_k = 19,3 (0,44 (1,27 n_c + 2,8) + 1,59 (1,27 n_a + 2,8)).$$

§) Vgl. S. 68

Tab. 15: Volumina (ΣV) des Schichtzwischenraumes in der B_w - (V_{B_w}) und der hypothetischen B_{w+1} -Phase ($V_{B_{w+1}}$) von Alkanolkomplexen der Alkylammonium-Seidellite, der Volumbedarf V_k der Alkylketten (alle bezogen auf eine $(Si, Al)_{10}$ -Baueinheit) und die Anzahl der beobachteten Kinken (k_{beob}) und der in den B_w -Phasen insgesamt vorhandenen Kinken (Σk)

n_c	n_a	V_{B_w}	$V_{B_{w+1}}$	V_k	k_{beob}	Σk
10	10	612	<u>522</u>	607	1	1
10	12	707	<u>671</u>	685	2	2
10	14	798	<u>768</u>	763	2	4
10	16	886	<u>856</u>	841	2	4
10	18	963	<u>933</u>	919	(1)	
12	12	717	<u>687</u>	707	2	2
12	14	804	<u>774</u>	785	2	3
12	16	922	<u>892</u>	863	2	3
12	18	1007	<u>977</u>	941	3	5
14	10	754	<u>724</u>	650	1	2
14	11	742	<u>712</u>	629	1	2
14	12	747	<u>717</u>	728	2	2
14	13	782	<u>752</u>	767	2	3
14	14	833	<u>803</u>	806	3	3
14	15	882	<u>852</u>	845	3	3
14	16	907	<u>877</u>	884	3	4
14	17	956	<u>926</u>	923	3	4
14	18	1025	<u>995</u>	962	3	4
14	19	1079	<u>1049</u>	1001	3	5
14	20	1112	<u>1088</u>	1040	3	5
14	22	1188	<u>1158</u>	1118	4	6
14	23	1211	<u>1181</u>	1157	4	7
14	24	1253	<u>1223</u>	1196		
14	26	1343	<u>1313</u>	1276	(1)	
16	10	756	<u>726</u>	672	1	4
16	12	833	<u>803</u>	750	1	1
16	14	858	<u>828</u>	828	3	4
16	16	933	<u>903</u>	906	3	3
16	18	1014	<u>984</u>	984	3	4
16	20	1118	<u>1088</u>	1062	3	4
16	24	1281	<u>1251</u>	1218	4	7
18	12	844	<u>814</u>	771	2	4
18	14	930	<u>900</u>	849	2	3
18	16	979	<u>949</u>	927	3	4
18	18	1032	<u>1002</u>	1005	3	3
18	20	1134	<u>1104</u>	1083	3	4
18	22	1264	<u>1234</u>	1161	3	4
18	24	1322	<u>1292</u>	1239	4	6
18	26	1401	<u>1371</u>	1317	4	7

Die Werte sind in der Tab. 15 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Systeme mit gleich langen Ketten hier nochmals aufgeführt. Nur für diese und für Systeme mit nur geringfügigen Unterschieden in den Kettenlängen ($n_c = 10$, $n_a = 12$; $n_c = 12$, $n_a = 14$; $n_c = 14$, $n_a = 12$ und $n_c = 14$, $n_a = 13$) stimmen Rechnung und Experiment überein. In allen anderen Fällen sollte es zusätzlich möglich sein, formal vom Volumenbedarf her noch mindestens eine, z.T. auch mehrere zusätzliche Kinken einzubauen. Das würde erfordern, daß durch die Kinkenbildung die Hohlräume in der Bilayerstruktur voll ausgefüllt werden. Da die Hohlräume aber alle im gleichen Bereich der Bilayer angehäuft sind, ist das praktisch nicht möglich.

Es erscheint daher sinnvoll, die Bilayer in den Systemen mit ungleich langen Ketten in drei Bereiche zu unterteilen. Zwei der Bereiche grenzen an die Silicatschichten an und enthalten Alkylketten, die ähnlich dicht gepackt sind wie in Systemen mit gleich langen Ketten. Jeder dieser Bereiche ist n_c (für $n_c < n_a$) bzw. n_a (für $n_c > n_a$) Methylengruppen lang. Der mittlere Bereich dagegen enthält alle Hohlräume, die aus der Kettenlängendifferenz resultieren. Da auch in der β_w -Phase in diesem Bereich noch Hohlräume vorhanden sind, scheint die Packungsdichte in den beiden dichter gepackten Bereichen für die Umwandlungstemperatur ausschlaggebend. Es ist daher sinnvoll, die Temperatur der β/α -Umwandlung derartiger Systeme mit $n'_a \neq n'_c$ mit solchen ($n_a = n_c$)-Systemen zu vergleichen, für die $n'_a = n_a = n_c$ (bei $n'_a > n'_c$) bzw. $n'_c = n_a = n_c$ (bei $n'_a < n'_c$) gilt.

Wie die Volumenbetrachtung wegen der auftretenden Hohlräume zu keinem eindeutigen Bild für die Umwandlungen führt, kann auch die Berechnung der kritischen Kinkzahl kein eindeutiges Ergebnis liefern. Dabei ist bereits problematisch, wie man die kritische Kinkzahl ermittelt. Je nachdem, ob man die direkt beobachteten Kinken oder die aus der Schichtabstandsänderung und dem Kinkinkrement berechnete Zahl einsetzt, erhält man unterschiedliche Ergebnisse (vgl. dazu Tab. 16). Für die Berechnung bleibt unsicher, ob man die gesamten beobachteten Schichtabstandsänderungen in der β -Phase auf Kinkenbildung zurückführen darf. Es könnte sein, daß zur Kompensation der Hohlräume an den Kettenenden auch einfache gauche-Bindungen vorliegen. Wegen der vielen Hilfsannahmen, die man für eine weitere Diskussion machen müßte, wird auf eine solche verzichtet.

Eine einfache Deutung dieser Diskrepanzen ergibt sich, wenn man annimmt, daß die für die Umwandlung entscheidenden Bereiche diejenigen sind, in welchen keine Hohlräume vorhanden sind. Zumindest bei Systemen mit $n_a > n_c$ ist der dichter gepackte Bereich durch die Kettenlänge n_c des Kations gegeben. Wie aus den Umwandlungstemperaturen (Tab. 14) zu entnehmen ist, bleibt sie für diese Systeme konstant; sie ist mit der für das entsprechende ($n_a = n_c$)-System weitgehend identisch. Für Systeme mit $n_a < n_c$, bei denen die dichter gepackten Bereiche durch die Alkanolkettenlänge n_a gegeben sind, stimmt dieser Zusammenhang nicht mehr so gut. Es muß hier berücksichtigt werden, daß die Packungsdichte und Defektdichte als Folge der Adaption der längeren Paarungen $n_c + n_c$ zusätzlich

noch erhöht wird. Eine erhöhte Defektdichte sollte aber eine Absenkung der β/α -Umwandlungstemperatur zur Folge haben. Das wird auch beobachtet.

Tab. 16: Kritische Kinkzahlen (c_k) der Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten

n_c	n_a	$(c_k)_{\text{krit}}$	$(c_k)_{\text{krit}+1}$
10	10	0,105	0,211
10	12	0,181	0,271
10	14	0,158	0,238
10	16	0,141	0,212
14	10	0,096	0,193
14	11	0,090	0,179
14	12	0,168	0,251
14	13	0,157	0,236
14	14	0,222	0,296
14	15	0,210	0,280
14	16	0,199	0,266
14	17	0,189	0,253
14	18	0,181	0,241
14	19	0,172	0,230
14	20	0,165	0,220
14	22	0,203	0,253
14	23	0,195	0,244
(14	24	0,188	0,235)
14	26	0,175	0,219)
18	12	0,156	0,234
18	14	0,139	0,209
18	16	0,188	0,251
18	18	0,171	0,229
18	20	0,157	0,210
18	22	0,145	0,194
18	24	0,180	0,225
18	26	0,168	0,211
16	10	0,092	0,185
16	14	0,215	0,287
16	16	0,194	0,258
16	18	0,176	0,234
16	20	0,161	0,215
16	24	0,184	0,230
12	10	0,101	0,201
12	12	0,174	0,261
12	14	0,153	0,230
12	16	0,137	0,205
12	18	0,185	0,247

3.9. Das Kinkinkrement δ_z

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Schichtabstufen der β_i/β_{i+1} -Umwandlungen auf das in Richtung der Längsachse der Alkylketten (= z-Achse) wirksame Kinkinkrement δ_z zurückgeführt. Dieser Wert sollte für eine isolierte Kette im Idealfall 1,265 Å betragen. Er ergibt sich aus der Verkürzung der Kettenlänge in der Projektion auf die Kettenachse bei der Bildung einer Kink.

Die hier vorliegenden Messungen ergaben jedoch, daß die experimentell bestimmte Stufenhöhe bei der Umwandlungstemperatur $T_{\beta_i/\beta_{i+1}}$ selten den Wert von 1,265 Å erreicht.

Alle röntgenographisch gemessenen Schichtabstandsänderungen in den β -Phasen wurden unter folgenden Gesichtspunkten zusammengestellt:

1. Es wurde die Stufenhöhe direkt an der beobachteten Phasenumwandlung gemessen.

2. Innerhalb des Existenzbereiches einer β -Phase ändert sich der Schichtabstand oft allmählich um kleine Beträge. Diese kleinen Änderungen scheinen im Zusammenhang mit Umordnungsvorgängen der Defektstrukturen zu stehen. Daher wurde zu der Stufenhöhe der Schichtabstandsänderung der Betrag addiert, um den sich der Schichtabstand noch bis zur Ausbildung der folgenden β -Phase ändert.

3. Es werden nur Kinkinkremente zugelassen, die kleiner sind als 1,4 Å. Werte, die größer gemessen wurden, werden zwei Kinkschritten zugeordnet und halbiert, in der Annahme, daß beide Kinksprünge gleichzeitig erfolgen.

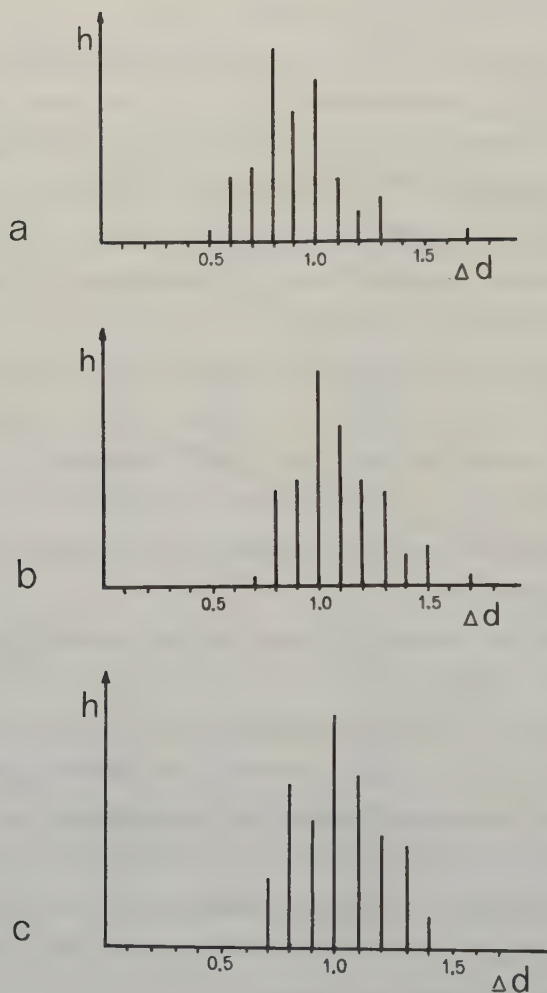


Abb. 32: Häufigkeit bestimmter Kinkinkremente

- a) 59 Kinken; als Kinkinkremente alle gemessenen Stufen eingesetzt
- b) 59 Kinken; kontinuierliche Abstandsänderung der vorangehenden Stufe hinzuaddiert
- c) 63 Kinken; Stufen mit $\Delta d > 1,4 \text{ \AA}$ als 2 Kinken mit $\frac{\Delta d}{2}$ eingesetzt

Je nach den Ausgangsannahmen wurden mittlere Kinkinkremente von $0,9 \text{ \AA}$ für die erste Möglichkeit (Abb. 32 a), $1,07 \text{ \AA}$ für die zweite Möglichkeit (Abb. 32 b) und $1,05 \text{ \AA}$ für die dritte Möglichkeit der Auswertung (Abb. 32 c) gefunden. Die Differenz zum idealen Wert beträgt ca. $0,20 - 0,37 \text{ \AA}$.

Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Valenz- und Drehwinkel der C-C-Bindung geringfügig vom Idealwert abweichen können. Auf diese Weise wird die Energie der Kinke teilweise auf die Umgebung des Defekts verteilt, und das reale Kinkinkrement sollte verkleinert werden. Im vorliegenden Modellsystem kommt noch hinzu, daß nicht isolierte Ketten, sondern Ketten mit einer mittleren Koordinationszahl 6 vorliegen. Die Verzerrung der Dreh- und Valenzwinkel kann daher durch Gewinn an van-der-Waals-Energie begünstigt sein.

Den Einfluß einer derartigen Energiedissipation bei der Kinkenbildung hat Hägele⁷²⁾ und Pechhold⁷³⁾ berechnet. Danach beträgt das ideale Kinkinkrement für eine isolierte Polyäthylenkette $1,02 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert gut überein.

3.10. Die α -Phasen

Wie bereits beschrieben, ändert sich bei höherer Temperatur der Schichtabstand sprunghaft um das Mehrfache eines Kinkinkrements. Gleichzeitig ändert sich die Zusammensetzung im Schichtzwischenraum^{38,39}). Es entsteht eine α -Phase. Ein Teil des relativ locker im Schichtzwischenraum gebundenen Alkanols tritt aus den Schichten aus, wird aber bei Abkühlung wieder reversibel aufgenommen.

Diese Phasenumwandlung unter Änderung der Zusammensetzung kann beschrieben werden mit



Die exakte Zusammensetzung der α -Phasen ist nur mit großem Aufwand und geringer Genauigkeit zu ermitteln. Es lassen sich aber plausible Grenzwerte der Zusammensetzung angeben. Der obere Grenzwert ist durch die dichteste Packung der Alkylketten im Schichtzwischenraum gegeben. Zur Berechnung kann man annehmen, die Packungsdichte der Alkylketten wäre in den α -Phasen dieselbe wie in den β_{ω} -Phasen. Die mit dieser Annahme errechneten Werte sind in der Tab. 17 in der zweiten Spalte zusammengestellt. Der konstante Gehalt an Alkylketten der Kationen wurde dabei berücksichtigt; er beträgt $0,44 \text{ Mol}/(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$.

Die untere Grenze des Gehaltes an Alkylketten im Schichtzwischenraum der α -Phase konnte aus Untersuchungen zur Ermittlung der Phasendiagramme bestimmt werden (vgl. S.201). Sie beträgt $0,7 - 1,0 \text{ Mol Alkanolketten}/(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$. Daraus er-

Tab. 17: Maximaler Gehalt von dichtest gepackten Alkylketten in α -Phasen von n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit $n_a = n_c$

Alkylkettenlänge $n_c = n_a =$	Maximaler Gehalt an Alkylketten Mol Ketten/(Si,Al) ₄ O ₁₀	Mittelwert
10	1,72	
12	1,78	
14	1,79	1,72 $\pm$ 0,07
16	1,67	
18	1,62	

gibt sich im Mittel ein Wert von 1,30 Alkylketten/(Si,Al)₄O₁₀.

Auch experimentelle Werte aus den thermischen Abbauprobungen sprechen für 1,3 Alkylketten/(Si,Al)₄O₁₀, d.h. für eine Formel



Im weiteren Text wird dieser Wert verwendet.

An der Gesamtzahl der Alkylketten pro Formeleinheit (Si,Al)₄O₁₀ machen die lateral stark fixierten Ketten der Kationen in der α -Phase ca. 34 % aus. Damit ändert sich auch die Wahrscheinlichkeit, mit der bei statistischer Verteilung die Kettenpaarungen Kation + Kation, Kation + Alkanol und Alkanol + Alkanol in bimolekularen Schichten des Zwischenschichttraumes auftreten. Sie sind in der Tab. 18 für verschiedene Kettenlängen zusammengestellt.

Für den besser begründeten experimentellen Wert der Zusammensetzung ergibt sich, daß Alkanol + Alkanol und Alkanol + Kation-Paarungen annähernd gleich häufig sind.

Tab. 18: Wahrscheinlichkeit für die Kettenpaarungen

$n_a + n_a (z_{aa})$, $n_a + n_c (z_{ac})$ und $n_c + n_c (z_{cc})$ in den α -Phasen, bei unterschiedlichen n_a/n_c -Verhältnissen bei Beidellit

Zusammensetzung Mol Kette/(Si,Al) ₄ O ₁₀	Wahrscheinlichkeit der Kettenpaarung		
	z_{aa}	z_{ac}	z_{cc}
1,70	0,55	0,38	0,07
1,30	0,44	0,45	0,11

In der Abb. 33 ist der Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand der α_1 -Phase und der Zahl der C-Atome je Formeleinheit aufgetragen. Die Ergebnisse lassen folgende Zusammenhänge erkennen:

1. Die Schichtabstände nehmen mit steigender Zahl von Kohlenstoffatomen im Schichtzwischenraum zu.

2. Bei gleicher Anzahl von C-Atomen pro Formeleinheit (Si,Al)₄O₁₀ können in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Kationen verschiedene Schichtabstände auftreten.

Würde die Umwandlung der geordneten β_ω -Phase nur ein einfaches Aufschmelzen bedeuten, und träten in den α -Phasen Alkylkettenknäuel auf, wäre zu erwarten, daß der Schichtabstand einzig und allein durch die Anzahl der im Schichtzwischenraum vorhandenen Methylen- und Methylgruppen bestimmt wird. Eine zusätzliche starke Abhängigkeit von der Kettenlänge einer der beiden im Schichtzwischenraum vorhandenen Komponenten (Kation und Alkanol) sollte nicht erkennbar sein. Das ist aber der Fall. Das Knäuelmodell kann deswegen weitgehend ausgeschlossen werden.

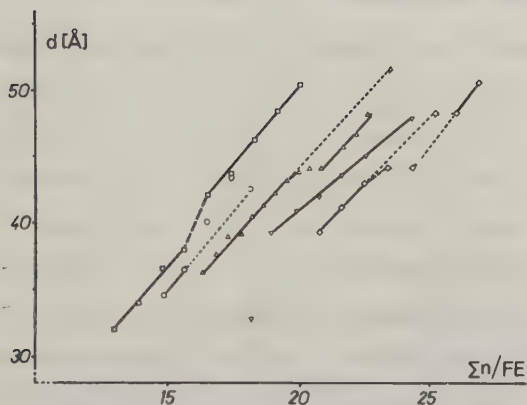


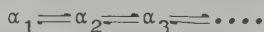
Abb. 33: Schichtabstände der α_1 -Phasen in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der C-Atome in einer Formeleinheit (Σn) des Schichtsilicats bei einer Stöchiometrie mit 0,44 Alkylammoniumkationen und 0,86 Alkanolmolekülen ($\square n_c = 10$; $\circ n_c = 12$; $\triangle n_c = 14$; $\nabla n_c = 16$; $\diamond n_c = 18$)

Die Meßwerte lassen sich durch eine Schar paralleler Geraden zusammenfassen. Die einzelnen Geraden werden im wesentlichen durch die C-Atomzahl des Kations bestimmt. Gelegentlich erhält man für Verbindungen mit ein und demselben Kation zwei parallele Geraden. Die Versetzung des zweiten Teils tritt vor allem dann auf, wenn die Alkanolkettenlänge viel größer wird als die der Kationen. Die mittlere Steigung pro C-Atom beträgt $2,12 \pm 0,16 \text{ \AA}$. Die einzelnen Werte sind in der Tab. 19 zusammengestellt.

Tab. 19: Mittlere Steigung des Schichtabstandes der α_1 -Phase mit steigender C-Atomzahl im Schichtzwischenraum

Anzahl der C-Atome		Mittlere Steigung
n_c	n_a	$d / \sum n$
10	10-16	2,37
10	18-26	2,43
12	10-18	2,40
14	10-18	2,11
14	20-26	2,22
16	10-24	1,44
18	12-16	2,03
18	18-26	2,46

Der gleichmäßige, aber relativ starke Anstieg spricht gegen ein Aufschmelzen der Bilayer, wie es für biologische Membranen bei höheren Temperaturen postuliert wurden ist⁷⁴⁾. Die konstante Steigung mit einem Wert von $2,12 \text{ \AA} / -\text{CH}_2-$ beweist vielmehr, daß im Schichtzwischenraum eine mehr oder weniger geordnete Struktur vorliegt. Dafür spricht auch das Auftreten von Stufen in den Schichtabständen bei weiterer Temperaturerhöhung, die reproduzierbar und reversibel sind nach



Bei dieser geordneten Struktur der α -Phasen kann es sich aber auch nicht um monomolekulare Schichten handeln; für sie dürfte die Schichtabstandszunahme nicht mehr als $1,27 \text{ \AA}$ betragen. Es liegt daher nahe, für die α -Phasen geordnete bimolekulare Schichten anzunehmen. Zu diesem Schluß führen

auch andere Folgerungen, die auf Seite 129 diskutiert werden.

Die Phasenumwandlungen α_i/α_{i+1} wurden in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht. Als Sprünge im Schichtabstand wurden Werte zwischen 0,8 und 1,4 Å beobachtet. Die Zahl der beobachteten Stufen ist bisher wegen des begrenzten Meßbereichs noch zu gering, als daß man eine zuverlässige Statistik machen könnte. In der verwendeten Messanordnung konnte die röntgenographische Schichtabstandsbestimmung nur an offenen Proben durchgeführt werden. Infolge der bereits bei Temperaturen über 100 °C erheblichen Flüchtigkeit der verwendeten Alkanole bestand die Gefahr, daß Alkanolmoleküle nicht mehr reversibel von der Schicht bei der Abkühlung aufgenommen werden konnten. Für Messungen unter echten Gleichgewichtsbedingungen wäre eine Messanordnung erforderlich, bei der sich die zu untersuchende Probe in einem geschlossenen Gefäß befindet.

Wenn auch in den α -Phasen eine geordnete Bilayerstruktur vorliegt, so ist diese nicht mehr so einfach zu deuten wie in den β -Phasen. Die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Kettenlänge der Alkylketten zeigt nicht einmal bei Systemen mit $n_a = n_c$ einen linearen Zusammenhang. In der Abb. 34 ist die Abhängigkeit des Schichtabstandes in den α_1 -Phasen von der Kettenlänge der n -Alkylammoniumkationen dargestellt. Dabei zeigt sich, daß bei langkettigen Alkanolen $n_a \geq 18$ der Schichtabstand nahezu unabhängig von der Kationenkettenlänge ist. Bei kürzeren Alkanolketten ($n_a < 18$) hingegen ist eine gewisse Abhängigkeit von der Kettenlänge der Kationen zu er-

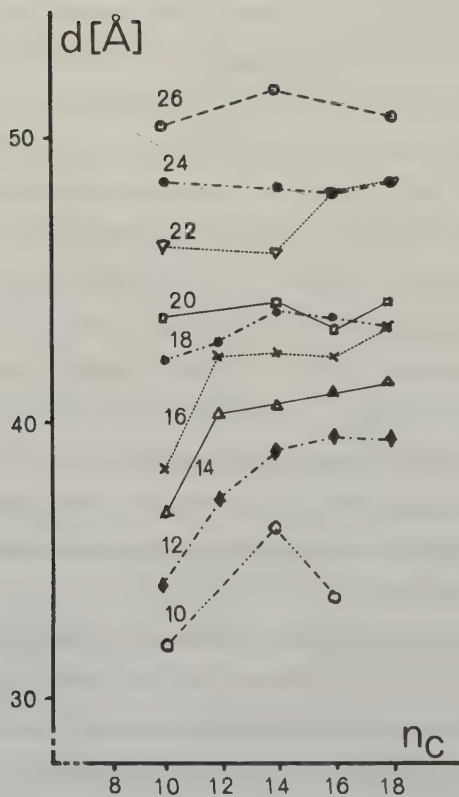


Abb. 34: Abhängigkeit der Schichtabstände der α_1 -Phasen verschiedener n -Alkanolkomplexe von der Kationenkettenlänge (n_C). Die Kettenlängen der Alkanole (n_a) sind im Diagramm bezeichnet.

kennen.

Einen sicheren Hinweis darauf, daß die Alkylketten auch in den α -Phasen in bimolekularen Schichten angeordnet sind, erhält man auch aus den Absolutwerten der gemessenen Schichtabstände. Die Dicken dieser bimolekularen Schichten erhält man durch Subtraktion der van-der-Waals-Dicke der Silicatschicht, die man wie beim Pyrophyllit mit $9,2 \text{ \AA}$ ansetzen kann, vom gemessenen Schichtabstand. Dividiert man diesen Wert durch die C-Atomzahl einer Alkylkette, so erhält man $1,9 - 2,3 \text{ \AA}$ pro C-Atom. Das ist mehr, als die Projektion einer C-C-Bindung auf die Kettenachse einer Alkylkette in all-trans-Konformation beträgt.

Für die weitere Diskussion erscheint es zweckmäßig, Systeme mit gleich langen und ungleich langen Ketten der Alkanole und Alkylammoniumkationen getrennt zu besprechen.

3.10.1. Zur Struktur der α -Phasen der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidellit mit gleich langen Ketten der Alkanole und Kationen ($n_a = n_c$)

Werte des Schichtabstandes von $1,9 - 2,3 \text{ \AA/C-Atom}$ sind zu groß für eine monomolekulare Schicht, aber auch kleiner als für eine senkrecht stehende bimolekulare Anordnung. Die Verkürzung könnte entweder durch Kettenneigung oder durch besondere Defekte bewirkt werden.

3.10.1.1. Deutungsversuch der α -Phase mit geneigten Ketten

Wenn in den bimolekularen Schichten der α -Phasen Ketten in all-trans-Konformation unter einem bestimmten Winkel zur Schichtebene geneigt wären, müßten sich die in der β -Phase stark gekinkten Ketten während der Umwandlung in die α_1 -Phase wieder strecken. Eine solche Umordnung zu gestreckten Alkylketten erscheint aus energetischen und entropischen Gründen unwahrscheinlich.

Man sollte bei einer derartigen Phasenumwandlung außerdem erwarten, daß die Neigung wieder zu einer energetisch günstigen Wechselwirkung der polaren Endgruppen mit den Silicatschichten führt. Dies bedeutet, daß der Neigungswinkel unabhängig von der Alkylkettenlänge einen definierten Wert annehmen sollte. Wie die Werte in der Tab. 20 zeigen, ändert sich aber der hypothetische Neigungswinkel mit der Kettenlänge. Der hypothetische Wert, der sich aus den experimentellen Daten errechnet, ist allerdings nicht ganz willkürfrei zu ermitteln. Deshalb sind in der Tab. 20 zwei Werte angegeben. Den einen davon erhält man, wenn der Drehpunkt in die polare Endgruppe gelegt wird:

$$\sin \alpha_{NN} = \frac{d_{\alpha} - 9,8}{d_{\beta_0} - 9,8} \quad (\text{in Spalte 3 angegeben})$$

Für den anderen, in der 4. Spalte angegebenen Wert wurde der Drehpunkt in das C-Atom 1 gelegt:

$$\sin \alpha_{CC} = \frac{d_{\alpha} - 13,0}{d_{\beta_0} - 12,8} \quad .$$

Tab. 20: Aus den experimentellen Schichtabständen der α_1 -Phasen berechnete hypothetische Neigungswinkel bei all-trans-Konformation der Alkylketten

Alkylketten- länge $n_a = n_c$	Schichtabstand der α_1 -Phase $d_{\alpha_1} (\text{\AA})$	Hypothetische Neigungswinkel ($^\circ$)	
		α_{NN}	α_{CC}
8	24,4	39,0	34,2
10	32,0	51,7	48,7
12	36,5	53,1	50,7
14	40,4	52,7	50,6
16	42,0	47,7	45,7
18	44,3	45,2	43,3
26	57,2	43,4	42,1

Energetisch begründbare Neigungswinkel bei all-trans-Ketten wären $70,5^\circ$ und 56° . Auf den Winkel von $70,5^\circ$ haben Emerson⁴⁸⁾ und Tettenhorst und McGuire⁷⁵⁾ hingewiesen. Er erlaubt optimale H-Brücken ($-\text{OH} \cdots \text{O}_{\text{Siloxan}}$) der Alkanolmoleküle zu den O-Atomen der Silicatschichten. Ein Winkel von 56° wurde von Weiss et. al.⁴⁶⁾ experimentell gefunden; in späteren Arbeiten wurde wiederholt auf diesen Winkel hingewiesen⁷⁶⁻⁷⁸⁾. Er erlaubt optimale Wasserstoffbrückenbindungen der $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen zu den pseudohexagonalen Sechsringen der Sauerstoffatome in der Silicatschicht. Auch die Alkanolmoleküle könnten dabei günstige H-Brücken ausbilden.

In gewisser Weise entsprechen die α -Phasen den von Brindley und Ray gefundenen "above melting point"-Phasen³⁴⁾. Diese hat Brindley mit geneigten Ketten zu deuten versucht. Er hat dabei einen Neigungswinkel von ca. 38° angegeben. Die in der Tab. 20 errechneten Werte stimmen mit keinem dieser ausge-

zeichneten Winkel überein. Es wäre sehr willkürlich, für jede Kettenlänge einen besonderen Winkel zu postulieren, der unterschiedliche Zuordnungen der polaren Endgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silicatschichten bedeuten würde.

3.10.1.2. Deutung der α -Phasen durch besondere Konformationen der Alkylketten

Da bereits in den β_w -Phasen Konformationsisomere vorliegen und die Projektion der Kettenlänge auf ihre Längsachse verkürzen, ist es naheliegend, auch in den α -Phasen bei höheren Temperaturen konformationsisomere Formen anzunehmen.

Man kann dafür vier verschiedene Möglichkeiten diskutieren:

1. Gleichzeitiger Einbau mehrerer isolierter 2g1-Kinken bei der β/α -Umwandlung
2. Ausbildung von Helixstrukturen
3. Gleichzeitiger Einbau von Kinken höherer Ordnung (2gn-Kinken) oder Umwandlung von Kinken 1.Ordnung in solche höherer Ordnungen
4. Einbau isolierter, geordneter gauche-Bindungen

Diese Möglichkeiten stehen untereinander in einer engen Beziehung. Der Einbau der maximal möglichen Zahl von 2g1-Kinken führt z.B. zu einer Helixstruktur. Die maximal mögliche Zahl von isolierten 2g1-Kinken ist, abhängig von der Kettenlänge, durch die Anzahl der beteiligten Methylengruppen gegeben. Isolierte 2g1-Kinken müssen mindestens durch zwei trans-Bindungen voneinander getrennt sein; es werden also für eine isolierte Kinke 5 Methylengruppen benötigt (tgtgt).

Das bedeutet, daß in eine Alkylkette mit n Kettengliedern maximal $n/5$ isolierte Kinken eingebaut werden können. Wird hierbei noch berücksichtigt, daß am Kettenende, angrenzend an eine isolierte Kinke, keine weiteren trans-Bindungen erforderlich sind, und daß es sich bei vorliegenden Systemen um Alkylkettendoppelschichten handelt, so beträgt die maximale Verkürzung des Schichtabstandes $2n/5$. Ist dieser Quotient eine ungerade Zahl, dann beträgt die maximal mögliche Kettenverkürzung die nächste höhere ganze Zahl an Kinkinkrementen. Die Schichtabstände, welche sich bei einer derartigen Kinkenbildung einstellen sollten, sind in der Tab. 21 in der dritten Spalte zusammengestellt. Die berechneten Werte stimmen für die Systeme $n_c = n_a = 10, 12$ und 14 gut mit den beobachteten Abständen überein.

Werden in Systeme mit der maximalen Anzahl isolierter $2g1$ -Kinken weitere gauche-Bindungen eingebaut, so müssen sich helikale Elemente ausbilden. Eine $(tg)_n$ - oder $(tgt\bar{g})_n$ -Helix entspricht formal dem Neigungswinkel von 56° für eine all-trans-Kette, wenn die C-O-Bindung senkrecht zur Schichtebene steht. Neigt man die Längsachse der Helix gegen die Schichtebene, bis die C-O-Bindung die gleiche Lage einnimmt wie bei senkrecht stehenden all-trans-Ketten, so entspräche dies einem formalen Neigungswinkel von 42° einer all-trans-Kette. Ein Vergleich mit der Tab. 22 zeigt, daß Systeme mit $n_a = n_c = 16$ und 18 diesem Wert nahekommen, so daß sich helikale Strukturen nicht sicher ausschließen lassen. Höhere α -Phasen wären aber dann nur noch zu deuten, wenn man den Winkel noch stärker neigt. Um die experimentellen Werte be-

friedigend deuten zu können, müßte man dann beliebige Neigungswinkel zulassen, welche energetisch wieder nicht begründbar wären. Aus diesem Grund scheint die helikale Struktur für α -Phasen unwahrscheinlich.

Wenn die Schichtabstandsänderung innerhalb der β -Phasen auf Umwandlungen von Kinkblöcken mit Kinken niedriger Ordnung in Blöcke mit Kinken höherer Ordnung beruhen, könnte man annehmen, daß die Umwandlung der β_{ω} - in die α -Phase nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft. In den β_{ω} -Phasen liegt in keinem Fall die maximale Zahl isolierter $2g_1$ -Kinken oder eine Kinke der höchsten Ordnung vor, weil der Platzbedarf ohne Änderung der Zusammensetzung nicht zu befriedigen wäre. Wenn aber bei der β/α -Umwandlung die Packungsdichte der Alkylketten durch Ausquetschen von Alkanol aus dem Schichtzwischenraum erniedrigt wird, könnten sich die einzelnen Kinken in die für die jeweilige Kettenlänge höchstmögliche Kinkordnung umwandeln. Die für Kinken der höchsten Ordnung berechneten Schichtabstände sind identisch mit Abständen, die für die höchstmögliche Zahl isolierter Kinken berechnet wurde (Tab. 21, Spalte 3).

In allen bisherigen Betrachtungen blieben die Kinkblöcke stets auf eine Schicht der Bilayer begrenzt. Man kann sich vorstellen, daß bei weiterer Temperaturerhöhung und teilweisem Austritt von Alkanol aus dem Schichtzwischenraum eine Kopplung der beiden Alkylkettenschichten in der Weise erfolgt, daß formal eine gauche-Bindung aus einer Kette hinauswandert und in der gegenüberliegenden, bisher ungestörten Kette gebildet wird. Das würde bedeuten, daß sich ein Kink-

block ausbilden kann, der beide Schichten des Bilayer einbezieht. Für jede einzelne Schicht würde das dann eine Gauche-Block-Struktur bedeuten. Ein Gaucheblock mit maximaler lateraler Ausdehnung ist dann gegeben, wenn beide gauche-Bindungen in den gegenüberliegenden Alkylketten $n/2$ Methylengruppen voneinander entfernt sind. Die Schichtabstandsverkürzung sollte dann einem Kinkinkrement von $n/2$ entsprechen. Die für solche Gaucheblocks berechneten Schichtabstände sind in der Tab. 21 in der 4. Spalte zusammengestellt. Bei diesen Werten ist die Übereinstimmung für Alkanolkomplexe mit $n_a = n_c = 10, 12, 14$ und 16 recht gut.

Tab. 21: Vergleich der experimentellen Schichtabstände der α -Phasen mit berechneten Werten für den Einbau der maximalen Zahl isolierter Kinken, Kinken höchster Ordnung und bei der Ausbildung von gauche-Block-Strukturen

n	beobachteter Schicht- abstand ($\text{\AA}$)	Schichtabstand ($\text{\AA}$)	
		beim Einbau der maximalen Zahl isolierter $2g1$ -Kinken oder von Kinken höchster Ordnung	bei der Bildung einer idealen gauche-Block-Struktur
		$2g1 \text{ max}$	$2gn \text{ max}$
8	24,4	27,9	27,9
10	32,0	33,0	31,8
12	36,5	36,8	35,6
14	40,4	40,6	39,4
16	42,0	45,7	43,2
18	44,3	48,3	47,0

Im allgemeinen ist bei der Bildung eines gauche-Blocks zu erwarten, daß in jedem Kettenpaar zwei, mindestens aber ein Kettenteil nach wie vor senkrecht zur Silicatschicht stehen. Der übrige Teil der Ketten sollte dann 35° gegen die Schicht geneigt sein, da er durch eine definierte Drehung um eine C-C-Bindung der all-trans-Kette entsteht. Die Länge der in senkrechter Stellung verbleibender Kettenanteile kann man mit dieser Annahme berechnen. Praktisch wurde umgekehrt vorgegangen. Es wurde angenommen, daß eine bestimmte Zahl von C-C-Bindungen mit ihrer Längsachse senkrecht zu den Schichten stehen; der diesem Anteil entsprechende Schichtabstand wurde von dem gemessenen abgezogen. Aus der Differenz von beobachtetem und so berechnetem Schichtabstand wurde der Neigungswinkel des restlichen Kettenanteils berechnet. Für den senkrecht stehenden Anteil der Ketten wurde jeweils die Schichtaufweitung eines n-Alkanolkomplexes in der β_o -Phase mit $n_a = n_c$ angenommen. In der Tab. 22 sind die Neigungswinkel der geneigten Kettenteile gegen die Schichtebene aufgeführt. Der senkrecht stehende Teil der Ketten wird in der Tab. 22 von Spalte zu Spalte um jeweils eine Methylengruppe pro Alkanolkette vergrößert. In der 2. Spalte sind die Neigungswinkel angegeben, die sich ergäben, wenn die gauche-Bindungen an den Kettenenden eingebaut wären, d.h. die Alkylketten in ihrer Gesamtlänge zur Silicatschicht geneigt wären. Steht ein gewisser Teil der Alkylketten senkrecht zur Silicatschicht, so läßt sich nicht angeben, zwischen welchen C-Atomen in den Doppelschichten die gauche-Bindungen eingebaut sind. Der Neigungswinkel des schräg stehenden Teils der

Tab. 22: Berechnete Neigungswinkel α für den schräg stehenden Teil der Alkylketten in der α Phase. Der senkrecht zur Silicatschicht stehende Teil der Ketten entspricht formal β_o -Phasen von Alkanolkomplexen mit $n'_a = n'_c = n'$.

Alkyl- ketten- länge $n_a = n_c$	$n' =$																	$d_{\alpha 1}$	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		17
8	<u>25</u>	31	26	19	9														24,4
10	49	47	44	41	<u>27</u>	31	24	12											32,0
12	51	50	47	45	42	39	<u>34</u>	28	20	7									36,5
14	51	50	48	46	44	41	38	<u>34</u>	29	22	13								40,4
16	46	45	43	41	39	36	<u>34</u>	30	26	21	15	6							42,0
18	44	42	41	39	37	<u>35</u>	32	30	26	22	18	12	4						44,3
26	42	41	40	39	38	37	<u>35</u>	34	32	30	28	26	23	20	17	13	9	3	57,2

Ketten beim Decanolkomplex des Decylammonium-Beidellits beträgt unter der Nebenbedingung, daß der senkrecht stehende Kettenteil einem β_o -Hexanolkomplex entspricht

$$\frac{d_{\alpha_1}(\text{Decylkomplex}) - d_{\beta_o}(\text{Hexylkomplex})}{d_{\beta_o}(\text{Decylkomplex}) - d_{\beta_o}(\text{Hexylkomplex})} = \sin \alpha$$

Hier läßt sich nicht unterscheiden, ob die gauche-Bindungen jeweils zwischen den C-Atomen 6 und 7 oder zwischen den C-Atomen 5 und 6, sowie 7 und 8 oder auch zwischen 4 und 5 und 8 und 9 liegen, usw.

Wie aus der Tab. 22 ersichtlich wird, müßten beim Octanolkomplex des Octylammonium-Beidellits die beiden Ketten der Doppelschicht in ihrer Gesamtheit unter einem Winkel von 35° zur Schichtebene stehen. In der α_1 -Phase des Decanolkomplexes von Decylammonium-Beidellit sollten 8 C-C-Bindungen in einer all-trans-Konformation, senkrecht zur Schichtebene, vorliegen. Bei längererkettigeren Alkanolkomplexen entspricht der senkrecht stehende Anteil der Ketten formal einem Hexanolkomplex.

Für gauche-Blöcke, die diese Bedingungen erfüllen können, sind zwei Modelle vorstellbar. Im ersten Fall könnten die gauche-Bindungen alle im gleichen Abstand von der Schichtebene stehen. Hierbei wären die in senkrechter Position verbleibenden Kettenteile locker, die in der Schichtmitte schräg liegenden dicht gepackt (Abb. 35).

Im anderen Modell bleibt die Struktur der (110)-Kinkblöcke in einer gewissen Weise erhalten; die gauche-Bindungen sind in den benachbarten Ketten stets versetzt, so daß die

Konformationsfehler schräg durch den Schichtzwischenraum laufen (Abb. 36). Man kann hier von einem (110)-gauche-Block sprechen.

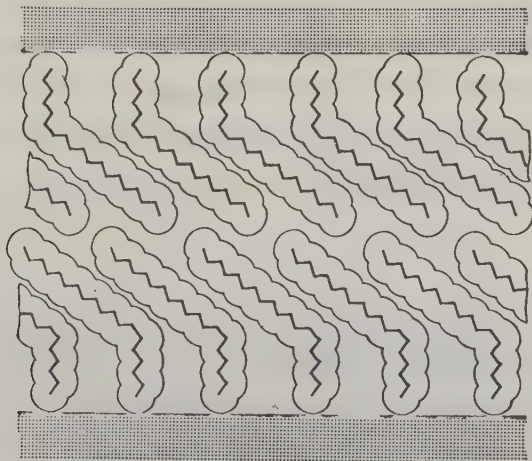


Abb. 35: Idealisierte Darstellung eines (001)-gauche-Blocks. Die gauche-Bindungen sind alle in einer Ebene, parallel zu den Silicatschichten.

Der Flächenbedarf einer senkrecht zur Silicatschicht stehenden Alkylkette beträgt $F_0 = 19,3 \text{ \AA}^2$. Ist die Kette geneigt, so wird eine vergrößerte Basisfläche benötigt. Sie beträgt $F_0/\sin \alpha$, wenn α der Neigungswinkel ist. Die Packungsdichte der Ketten im schräg stehenden Teil entspricht der dichten Packung senkrecht stehender Ketten. Für das Gaucheblock-Modell der α -Phasen bedeutet das bei einem Neigungswinkel von 35° einen Flächenbedarf von $33,65 \text{ \AA}^2/\text{Kette}$.

Bei einem Neigungswinkel von 30° wäre der laterale Platzbedarf der schräg stehenden Ketten genau doppelt so groß wie für senkrecht stehende, dicht gepackte Ketten. In diesem Falle wären im Bereich der senkrecht stehenden Kettenteile Hohlräume vorhanden, mit einem Gesamtvolumen, das ebenso groß sein müßte wie das Volumen der senkrecht stehenden Kettenteile. Es sollte daher auch möglich sein, in diese Hohlräume Moleküle geeigneter Größe, etwa kurzkettige Alkanole einzubauen.

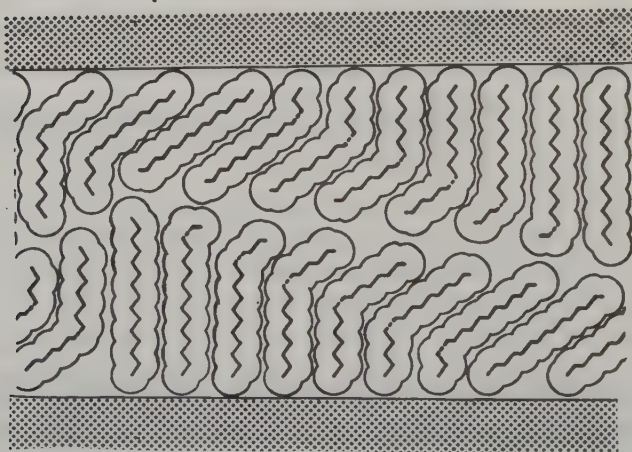


Abb. 36: Idealisierte Darstellung eines (110)-Gaucheblocks

3.10.2. α -Phasen bei n-Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidellit mit ungleich langen Ketten der Alkanole und Kationen ($n_a \neq n_c$)

In der Abb. 37 ist die Schichtabstandsänderung Δd zwischen der β_o -Phase und der α_1 -Phase des Systems n-Octadecylammonium-Beidellit-n-Alkanol gegen die Kettenlänge des entsprechenden Alkanols (n_a) aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß die Schichtabstandsänderung für Systeme mit $n_a > n_c$, d.h. $n_a > 18$ wesentlich größer ist als bei Systemen mit $n_a < n_c$. Ein solcher Unterschied ist zu erwarten, wenn die α -Phasen unabhängig vom Längenverhältnis Kation/Alkanol in allen Fällen das gleiche Bauprinzip, d.h. die gleichartigen abstandsbestimmenden Paarungen haben. Für $n_a > n_c$ muß dann der Δd -Wert um die Differenz d_{β_o} (für $n_a + n_a$ abstandsbestimmend) - d_{β_o} (für $n_a + n_c$ abstandsbestimmend) größer sein, als bei Systemen mit $n_a < n_c$. Daraus folgt, daß für alle α -Phasen die Kettenpaare $n_a + n_c$ ausschlaggebend sein sollten. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei der β/α -Umwandlung Alkanol aus dem Schichtzwischenraum austritt. Dadurch wird die Zahl der $n_a + n_a$ -Paare stark erniedrigt und die Paarung $n_a + n_c$ wird häufiger.

Ohne Kenntnis genauer Dichten kann man zwischen den verschiedenen Möglichkeiten für die Anordnung der Alkylketten in den α -Phasen nicht unterscheiden. Man kann aber den Zusammenhang zwischen der Zahl der senkrecht stehenden C-C-Bindungen von all-trans-Konformationen und dem Neigungswinkel der restlichen Alkylkettenteile zur Silicatschicht

berechnen. Die zugehörigen Werte sind in der Tab. 23 zusammengestellt.

Bei Decylammonium-Beidellit-Komplexen steigt der senkrecht stehende Teil der Ketten mit der Alkanolkettenlänge von 2×4 Methylengruppen beim Decanolkomplex auf 2×10 beim Docosanol-, Tetracosanol- und Hexacosanolkomplex. Es fällt auf, daß dieser höhere Wert gerade der Länge der Alkylammoniumionen entspricht. Ein ähnlicher Anstieg ist auch bei den Dodecylammonium-Beidellit-Alkanolkomplexen mit steigender Kettenlänge der Alkanole zu erkennen. Bei den Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylammonium-Beidellit-Derivaten bleibt der senkrecht zur Schichtebene stehende Teil der Ketten konstant bei etwa 2×6 Methylengruppen.

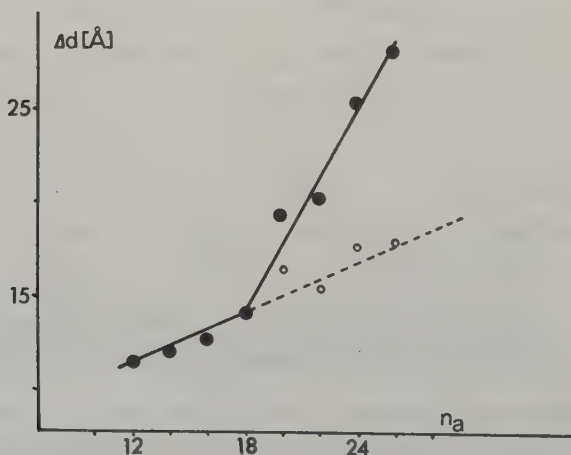


Abb. 37: Schichtabstandsänderung ($\Delta d = d_{\beta_0} - d_{\alpha_1}$) zwischen der β_0 -Phase und der α_1 -Phase verschiedener n -Alkanolkomplexe des n -Octadecylammonium-Beidellits. Mit offenen Kreisen sind Werte angegeben, die sich für den hypothetischen Fall errechnen, daß bei $n_a > n_c$ die Paarung $n_a + n_c$ abstandsbestimmend wäre.

Tab. 23: Berechnete Neigungswinkel α für den schräg stehenden Teil der Alkylketten in der α -Phase. Der senkrecht zur Silicatschicht stehende Teil der Ketten entspricht formal β_o -Phasen mit $n'_a = n'_c = n'$.

Alkylkettenlänge		Schichtabstand	$n' =$				
n_c	n_a	$d_{\alpha 1}$	2	4	6	8	10
8	8	24,4	25,7	--	--	--	--
10	10	32,0	44,4	<u>36,8</u>	23,6	--	--
10	12	34,0	45,2	<u>38,8</u>	28,5	7,4	--
10	14	36,6	47,8	42,6	<u>34,6</u>	20,6	--
10	16	38,0	46,4	41,5	<u>34,5</u>	23,1	--
10	18	42,1	52,9	49,2	44,2	<u>36,6</u>	23,2
10	20	43,6	51,4	47,9	43,2	<u>36,5</u>	25,7
10	22	46,2	53,0	50,0	46,0	40,4	<u>32,1</u>
10	24	48,4	53,5	50,7	47,1	42,3	<u>35,4</u>
10	26	50,4	53,4	50,8	47,5	43,2	<u>37,2</u>
12	10	34,6	47,4	41,3	<u>31,6</u>	12,0	--
12	12	36,5	47,5	42,2	<u>34,2</u>	20,0	--
12	14	40,1	53,0	48,9	43,2	<u>33,9</u>	15,2
12	16	43,5	57,6	54,3	50,0	43,4	<u>32,1</u>
12	18	42,6	48,7	45,0	39,9	<u>32,6</u>	20,8
16	10	32,8	<u>32,5</u>	25,8	15,9	--	--
16	12	39,3	44,9	40,3	<u>34,0</u>	24,3	--
16	14	40,9	44,4	40,2	<u>34,5</u>	26,3	--
16	16	42,0	42,9	38,9	<u>33,6</u>	26,3	--
16	18	43,6	42,7	38,9	<u>34,1</u>	27,6	18,0
16	20	43,1	38,5	<u>34,7</u>	29,8	23,4	14,2
16	24	47,9	41,2	38,0	<u>34,1</u>	29,2	22,7

Tab. 23 (Fortsetzung)

n_c	n_a	$d_{\alpha 1}$	2	4	6	8	10
14	10	36,2	46,5	41,0	<u>32,8</u>	18,2	--
14	11	37,6	48,0	43,1	<u>35,8</u>	23,6	--
14	12	38,9	49,1	44,6	<u>38,1</u>	27,6	--
14	13	39,1	46,9	42,3	<u>35,2</u>	25,8	--
14	14	40,4	47,9	43,7	<u>37,8</u>	29,0	13,1
14	15	41,5	48,3	44,3	<u>38,9</u>	30,9	17,3
14	16	42,2	47,7	43,8	<u>38,6</u>	31,1	18,8
14	17	43,2	47,8	44,1	39,2	<u>32,3</u>	21,4
14	18	43,8	47,0	43,4	<u>38,6</u>	<u>32,0</u>	22,0
14	19	44,2	45,8	42,2	<u>37,6</u>	31,2	21,7
14	20	44,0	43,5	39,8	<u>35,1</u>	28,7	19,4
14	22	45,8	43,6	40,2	<u>35,9</u>	30,2	22,3
14	23	46,6	43,5	40,1	<u>36,0</u>	30,6	23,2
14	24	48,2	44,8	41,7	<u>37,8</u>	<u>32,9</u>	26,2
14	26	51,6	47,7	45,0	41,7	<u>37,6</u>	<u>32,1</u>
18	12	39,2	40,4	<u>35,8</u>	29,5	20,3	--
18	14	41,2	41,2	<u>37,0</u>	<u>31,5</u>	23,7	--
18	16	43,2	41,9	<u>38,0</u>	<u>33,1</u>	26,4	--
18	18	44,3	40,7	<u>37,1</u>	<u>32,5</u>	26,4	--
18	20	44,2	<u>37,7</u>	<u>34,1</u>	29,5	23,6	--
18	22	48,4	42,1	<u>38,9</u>	<u>35,1</u>	30,3	23,9
18	24	48,4	39,4	<u>36,3</u>	<u>32,5</u>	27,8	21,6
18	26	50,6	40,3	<u>37,6</u>	<u>33,9</u>	29,6	24,2
pseudo-§)							
26	26	57,2	40,3	<u>37,9</u>	<u>35,2</u>	31,9	28,0

§) siehe S.187

3.11. Die γ - und die δ -Phasen

3.11.1. Beschreibung der Systeme

Komplexe mit Alkanolen, deren Ketten viel länger sind als die der Kationen, zeigen ein besonderes Verhalten. Zur Demonstration dafür sind in der Abb. 38 die Schichtabstände des n-Hexadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit mit denen des entsprechenden n-Octadecanolkomplexes verglichen.

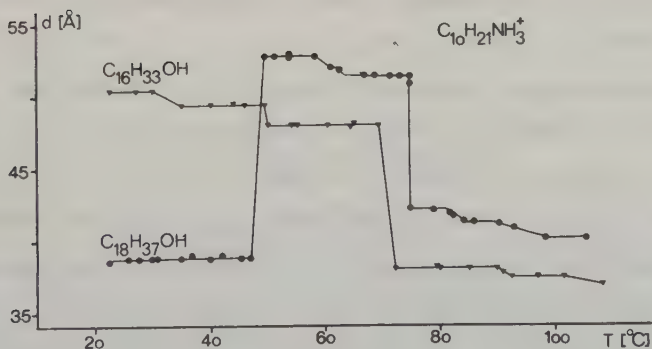


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände des n-Hexadecanol- und des n-Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit

Während beim n-Hexadecanolkomplex in bekannter Weise zunächst β_1/β_{i+1} -Umwandlungen, dann eine β/α - und schließlich α_1/α_2 -Umwandlungen auftreten, liefert der n-Octadecanol-

komplex zunächst einen relativ niedrigen Schichtabstand. Bei 49°C wird eine Umwandlung beobachtet, die mit einer starken Schichtaufweitung von 38,3 auf 52,6 Å und mit einer Alkanolaufnahme verbunden ist. Der neue, größere Abstand liegt im Bereich einer β -Phase. Daß es sich um eine solche handelt, geht aus dem Auftreten einer β_i/β_{i+1} -Umwandlung ($\Delta d = 1,3$ Å) bei weiterer Temperaturzufuhr (60°C) hervor. Bei 78 °C wandelt sich dann die β_{ω} -Phase in eine α -Phase mit 42,1 Å um. Die neu beobachtete Phase bei Raumtemperatur (20 - 49 °C), deren Schichtabstand kleiner ist, als der einer β - oder α -Phase, wird als γ -Phase bezeichnet.

Ein ähnliches Verhalten, das mit einer Phasenfolge $\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ charakterisiert wird, konnte auch bei den Systemen mit $n_c = 14$, $n_a = 24$ und $n_c = 14$, $n_a = 26$ beobachtet werden (Abb.73, 74, Anhang). Diese Umwandlungsfolge $\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \alpha$ tritt allerdings nicht allgemein bei sehr großen Unterschieden in den Kettenlängen auf, wie die Abb. 39 zeigt. Hier ist der temperaturabhängige Schichtabstandsverlauf des n-Docosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit mit dem des n-Octadecanolkomplexes verglichen. Beim Docosanolkomplex erfolgt bei 72 °C eine direkte Umwandlung der γ -Phase in die α -Phase. Eine β -Phase wurde nicht beobachtet. Ein ähnliches Verhalten mit einer γ/α -Umwandlung ohne intermediäres Auftreten einer β -Phase wurde auch beim System $n_c = 10$, $n_a = 20$ beobachtet.

Ob beim Überschreiten einer bestimmten Differenz in den Kettenlängen grundsätzlich keine β -Phasen mehr auftreten, oder der Existenzbereich der β -Phase nur sehr schmal ist,

oder ob die Kinetik der Umwandlung ungünstig ist, läßt sich auf Grund der bisherigen Ergebnisse nicht sagen.

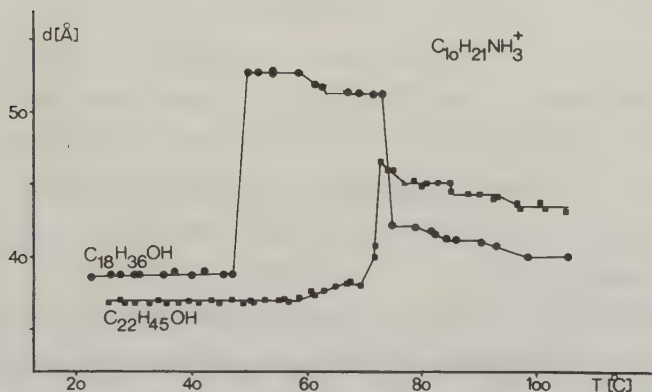


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände des n-Octadecanolkomplexes und des n-Docosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit

Man muß berücksichtigen, daß die Zahl der Alkylketten pro Silicatbaueinheit in den β -Phasen wesentlich größer ist als in den γ -Phasen. Das heißt, daß während der Umwandlung Alkanolmoleküle in den Schichtzwischenraum diffundieren müssen. Die γ/β_1 -Umwandlung des Octadecanolkomplexes liegt mit 49 °C nur 9 °C unterhalb des Schmelzpunktes des n-Octadecanols. Beim n-Docosanol müßte diese Differenz zwischen Umwandlungstemperatur der γ/β_1 -Umwandlung und dem Schmelzpunkt wesentlich größer werden. Daher müßte diese Umwandlung sehr viel ausgeprägter einer Fest-Fest-Reaktion ent-

sprechen. Die kinetische Hemmung wäre daher verständlich. Die Beweglichkeit des freien Alkanols wird erst oberhalb des Schmelzpunktes des Docosanols ausreichend; dieser liegt aber bereits im Stabilitätsbereich der α -Phase (Smp. Docosanol 74°C ; α -Phase stabil oberhalb 72°C).

Man muß sich an dieser Stelle grundsätzlich fragen, ob man in beiden Fällen (Abb. 39) von einem gemeinsamen Phasentyp sprechen darf. Bei gleichartiger Struktur der γ -Phasen sollte der γ -Docosanolkomplex einen größeren Schichtabstand liefern als der γ -Octadecanolkomplex; dies ist nicht der Fall.

In beiden Fällen ist der Schichtabstand dieser formalen γ -Phase kleiner als der Schichtabstand der entsprechenden α -Phase. Dies ist nicht mehr so, wenn man versucht, das Hohlraumvolumen durch Verlängerung der Alkanolketten noch größer zu machen. Als Beispiele dafür sind in der Abb. 40 die Ergebnisse für den Tetracosanol- und den Hexacosanolkomplex des Decylammonium-Beidellits und in der Abb. 85, Anhang, für den Hexacosanolkomplex des Undecylammonium-Beidellits dargestellt.

Bei Raumtemperatur beobachtet man hier Schichtabstände, die wesentlich niedriger sind als die Schichtabstände, die man für β -Phasen erwarten würde. Die Werte sind aber höher als die der zugehörigen α -Phasen, und es tritt bei höherer Temperatur eine Phasenumwandlung unter Abstandsverringering ein. Der verkürzte Abstand entspricht α -Phasen.

Insofern ist ein deutlicher Unterschied zu den beobachteten γ -Phasen vorhanden. Um diesen Unterschied in der Nomenklatur

herauszustellen, werden diese Phasen des weiteren als δ -Phasen bezeichnet. Es gilt also $d_\beta > d_\gamma < d_\alpha$ und $d_\beta > d_\delta > d_\alpha$.

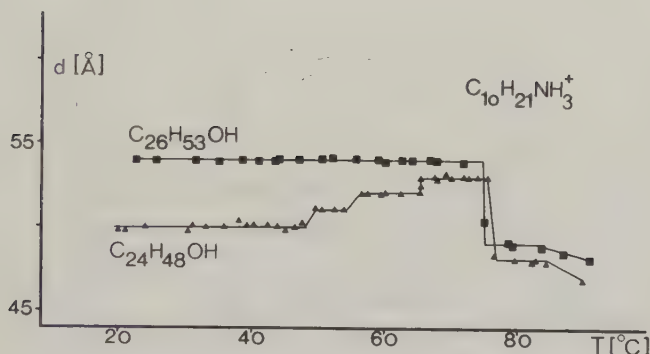


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände des n-Tetracosanol- und des n-Hexacosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit

Im Gegensatz zum Hexacosanolkomplex, bei dem der Schichtabstand in der δ -Phase zwischen Raumtemperatur und der Umwandlung in die α -Phase (75 °C) gleich bleibt, werden beim Tetracosanolkomplex bei 48, 57 und 67 °C stufenweise Schichtaufweitungen von jeweils etwa 1 Å beobachtet. Die Umwandlung in die α -Phase erfolgt bei 76 °C. Das ist geringfügig höher als beim Hexacosanolkomplex.

Eine widerspruchsfreie Deutung der γ -Phasen und der δ -Phasen läßt sich bisher noch nicht geben. Es besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen dem Hohlraumvolumen einer hypo-

thetischen β_o -Phase mit der schichtabstandsbestimmenden Paarung $n_a + n_a$ und der auftretenden Phase. Berechnungen hierzu sind für verschiedene Kettenpaarungen in der Tab. 24 zusammengestellt.

Das Hohlraumvolumen V_h in einer β_o -Phase mit der abstandsbestimmenden Kettenpaarung $n_a + n_a$ ergibt sich aus dem Volumenbedarf einer Methylengruppe V_{-CH_2-} und der Zahl der Kationen pro Formeleinheit zu $V_h = (n_a - n_c) \cdot V_{-CH_2-}$. Das Volumen des Schichtzwischenraums (= Volumen der Alkylketten und der Hohlräume) beträgt entsprechend $2 n_a \cdot V_{-CH_2-}$. Daraus ergibt sich als Hohlraumvolumen in Prozenten

$$V_h (\%) = \frac{(n_a - n_c)}{2 n_a} \cdot 100$$

In der Abb. 41 ist der Anteil der jeweiligen hypothetischen Hohlräume gegen $n_c + n_a$ aufgetragen. In dieser Darstellung lassen sich die Phasen β , γ , δ durch Geraden voneinander abgrenzen.

Wird das Hohlraumvolumen kleiner als etwa 8,5%, sind bei Raumtemperatur β -Phasen zu beobachten. Übersteigt das so berechnete Hohlraumvolumen diesen Wert, dann treten zunächst bis zu einem hypothetischen Hohlraumvolumen von 12 %

γ -Phasen auf, bei noch höheren Werten werden δ -Phasen beobachtet.

Zu einem ähnlichen Bild kommt man, wenn das Verhältnis der Alkanolketten und der Kationenketten betrachtet wird. Gilt $n_a = 2 n_c \pm 0,34 n_c$, so werden γ -Phasen ausgebildet. Ist das Verhältnis n_a/n_c kleiner, so werden β -Phasen, ist es

größer, dann werden δ -Phasen beobachtet.

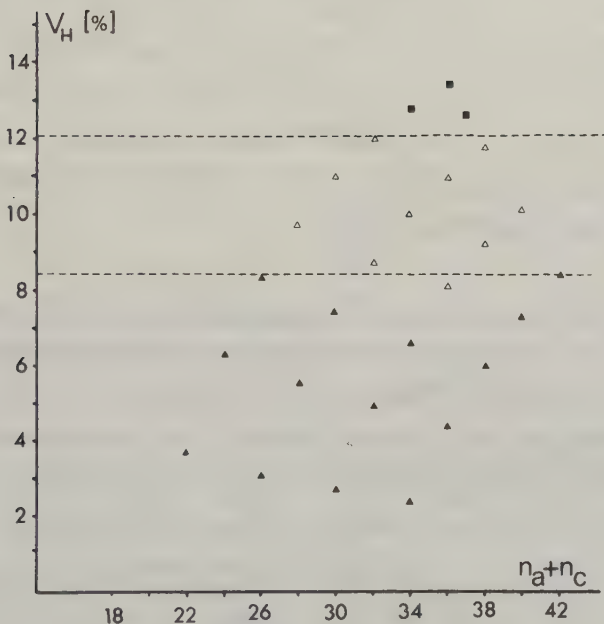


Abb. 41: Berechnetes Hohlraumvolumen (%) für " β_o -Phasen" in Abhängigkeit von $n_a + n_c$ (mit $n_a > n_c$ und $n_a + n_c$ abstandsbestimmend)

▲ = experimentell beobachtete β -Phase

△ = experimentell beobachtete γ -Phase

■ = experimentell beobachtete δ -Phase

Man muß hier auch die Absolutbeträge der Volumenänderung bei der Reaktion sehen. Bei n-Decylammonium-Beidellit müßte sich der Schichtabstand bei der Komplexbildung mit Hexacosanol von 17,6 auf 78,6 Å aufweiten, wenn eine ideale β_o -

-Phase entstünde. Dies würde einen Volumenzuwachs von 450 % bedeuten.

Problematisch sind die kinetischen Verhältnisse. Um die Einlagerung in einer endlichen Zeit zu bewerkstelligen, braucht man flüssigen Alkohol im Kontakt mit dem Alkylammonium-Beidellit. Man bewegt sich damit zunächst im Stabilitätsbereich der α -Phasen. Beim Abkühlen werden kinetische Vorgänge stark verzögert, und es könnte sein, daß irgendein metastabiler Zustand eingefroren wird.

Tab. 24: Hypothetische Hohlraumvolumina in % des Volumens des Schichtzwischenraumes bei abstandsbestimmender Paarung $n_a + n_a$

n_c	n_a	Phase	% Hohlraum	n_c	n_a	Phase	% Hohlraum
10	12	β	3,7	14	16	β	2,7
10	14	β	6,3	14	18	β	4,9
10	16	β	8,3	14	20	β	6,6
10	18	γ	9,7	14	22	γ	8,0
10	20	γ	11,0	14	24	γ	9,2
10	22	γ	12,0	14	26	γ	10,2
10	24	δ	12,8				
10	26	δ	13,5	16	18	β	2,4
				16	20	β	4,4
11	26	δ	12,7	16	22	β	6,0
				16	24	β	7,3
12	14	β	3,1	16	26	β	8,5
12	16	β	5,5				
12	18	β	7,4				
12	20	γ	8,8				
12	22	γ	10,0				
12	24	γ	11,0				
12	26	γ	11,8				

Um allgemein den Einfluß von Verunreinigungen zu erkennen, wurde versucht, solche gezielt einzubauen. Offensichtlich können sie einen drastischen Einfluß haben, wenn zwischen der hypothetischen Lochgröße und der Molekülgröße ein einfacher Zusammenhang besteht. So entspricht z.B. im Hexacosanolkomplex des Decylammonium-Beidellits die häufigste Lochgröße ($n_a - n_c$) = 16 Methylengruppen, also dem Volumenbedarf eines n-Pentadecanmoleküls. Tatsächlich entsteht aus einem Gemisch n-Hexacosanol/n-Pentadecan nicht die δ -Phase mit einem Schichtabstand von 54,0 Å, sondern eine β -Phase mit einem Schichtabstand von 72,3 Å, in der n-Pentadecanmoleküle die Hohlräume auffüllen (vgl. S. 184). Beim dabei entstandenen Alkanolkomplex sind zwischen den Alkanolmolekülen und den Alkylketten der Alkanole und der Alkylammoniumkationen nur van-der-Waals-Kräfte wirksam. Es ist naheliegend, daß bei ähnlichen Volumenverhältnissen auch andere n-Alkylverbindungen eingelagert werden können.

3.11.2. Zur Stöchiometrie der γ - und δ -Phasen

Absolute Aussagen über die Stöchiometrie in den γ - und δ -Phasen lassen sich nicht mehr ohne weiteres machen. Der freie Alkanol ist zu schwer flüchtig, als daß man ohne Eingriff in die Einlagerungsverbindung diesen entfernen könnte. Das Verhalten in Lösungsmitteln ist komplex; man erhält Abbaustufen.

Eine Versuchsserie, wie man sie etwa zur Aufstellung des Phasendiagramms durchführen kann, führt zu einer unteren

Grenzzusammensetzung von 0,45 Mol Alkanol neben 0,44 Mol Kationen pro Formeleinheit $(\text{Si}, \text{Al})_{40_{10}}$ des Schichtsilicats, also zu einem Verhältnis Alkanol/Kation von etwa 1:1. Dieser Wert ist allerdings nur ein singulärer Wert. Aus dem Volumen des Schichtzwischenraumes in der γ -Phase läßt sich ein oberer Grenzwert der Zusammensetzung bestimmen, wenn man annimmt, daß die Alkanolmoleküle im Komplex ebenso dicht gepackt sind wie im freien Alkohol. Wegen eventueller Hohlräume muß dieser Wert zu groß sein. Einen weiteren Wert kann man gewinnen, wenn der bekannte Alkanolgehalt in den β -Phasen (2,03 mol/FE) und in den α -Phasen (1,3 mol/FE) über den jeweiligen Schichtabständen aufgetragen wird, und der Alkanolgehalt für die γ - bzw. δ -Phase aus deren Schichtabständen inter- bzw. extrapoliert wird. In den γ -Phasen sollte dann der Alkanolgehalt bei etwa 0,6 - 0,8 mol/FE, in den δ -Phasen bei etwa 1 mol/FE liegen. Insgesamt sind alle diese Werte grob; sie geben nur ungefähre Anhaltspunkte.

3.11.3. Zur Struktur der γ - und der δ -Phasen

Ausgehend von den β - und α -Phasen wäre die Annahme nahelegend, daß auch in den γ - und δ -Phasen bimolekulare Schichten der Alkanole vorliegen. Je nachdem, ob die Kettenpaarungen $n_a + n_a$ oder $n_a + n_c$ abstandsbestimmend sind (Tab. 25), müßte man Neigungswinkel zwischen 29° und 42° , bzw. zwischen 38° und 75° postulieren. Für derart streuende Werte gäbe es jedoch keine einfache Deutung.

Tab. 25: Schichtabstände und berechnete Neigungswinkel für Alkylkettendoppelschichten ($n_a + n_c$) und ($n_a + n_a$) in γ - und δ -Phasen

n_a	n_c	$d_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$\alpha (^{\circ})$ ($n_a + n_c$)	$\alpha (^{\circ})$ ($n_a + n_a$)
γ-Phasen:				
18	10	38,3	53,3	38,6
20	10	35,5	42,4	30,4
22	10	36,9	41,8	29,0
20	12	34,9	38,1	29,6
22	12	42,0	48,2	35,2
26	12	43,1	43,6	30,3
24	14	47,2	50,3	37,8
26	14	48,0	48,8	35,3
δ-Phasen:				
24	10	50,0	68,6	41,3
26	10	54,0	75,2	42,0
26	11	55,6	77,1	43,9

Da in allen Systemen mit beobachteten γ -Phasen die Alkanolkettenlänge etwa doppelt so groß ist wie die der Kationen, ergeben sich einfachere Deutungen, wenn man annimmt, daß entweder Kettenpaarungen $n_c + n_c$ oder etwa in der Mitte zurückgefaltete Alkanolketten eine entscheidende Rolle spielen. Die Kettenpaarung $n_c + n_c$ mit einer Kationendoppelschicht würde annähernd einen gleich hohen Schichtabstand erfordern wie eine monomolekulare Alkanolschicht. Es könnten also Kettenpaare $n_c + n_c$ mit gestreckten Alkanolmolekülen abwechseln.

Von den acht beobachteten γ -Phasen (Tab. 25) liefern sechs Schichtabstände, die mit beiden Möglichkeiten im Einklang stünden. Für die beiden γ -Phasen mit $n_c = 14$ unterscheidet sich der Schichtabstand um $\pm 0,4 \text{ \AA}$ ($47,6 \pm 0,4 \text{ \AA}$), von den drei γ -Phasen mit $n_c = 12$ unterscheiden sich zwei nur um $\pm 0,55 \text{ \AA}$ ($42,55 \pm 0,55 \text{ \AA}$) und von den drei γ -Phasen mit $n_c = 10$ zwei nur um $\pm 0,7 \text{ \AA}$ ($36,2 \pm 0,7 \text{ \AA}$). Die mittlere Zunahme pro C-Atom der Kationenkette beträgt dafür ca. $2,75 \text{ \AA}$. Dieser Wert liegt nahe am theoretischen Wert für senkrecht stehende bimolekulare Schichten. Zwei Werte fallen allerdings deutlich aus der Reihe heraus ($n_c = 10$, $n_a = 18$ sowie $n_c = 12$, $n_a = 20$). Da diese Werte eindeutig reproduzierbar sind, müssen also noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Die beiden Möglichkeiten müssen daher eingehender diskutiert werden.

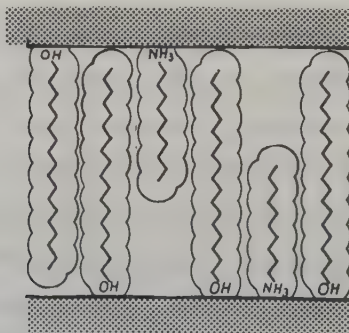


Abb. 42: Idealisierte Darstellung einer Anordnung in monomolekularen Schichten senkrecht zur Schichtebene stehender Alkylketten mit $n_a > n_c$

3.11.3.1. Monomolekulare Schichten senkrecht stehender Alkanolmoleküle

Wenn die längeren Alkanolmoleküle eine monomolekulare Schicht mit gestreckten Alkylketten ausbilden, müssen die weniger häufig vorhandenen, kürzeren Kationen als Störstellen in diese Monoschicht eingebaut sein (Abb. 42). Diese Störstellen sind mit einem Hohlraumvolumen verknüpft. Je nachdem, wie lang die Kationenketten sind, können unterschiedliche Hohlraumtypen entstehen:

1. $2 n_c < n_a + 2$

Es sollten im wesentlichen Hohlräume der Länge $(n_a - n_c) \cdot$

$1,27 \text{ \AA}$ für einzelstehende Kationen und $(n_a - 2 n_c + 2) \cdot$

$1,27 \text{ \AA}$ bei $n_c + n_c$ Paarungen entstehen; n_a sollte abstandsbestimmend sein.

2. $2 n_c = n_a + 2$

Es sollten im wesentlichen nur Hohlräume der Länge

$(n_a - n_c) \cdot 1,27 \text{ \AA}$ vorkommen; n_a und $n_c + n_c$ sollten gleicherweise abstandsbestimmend sein, da sie gleich hohe Schichtabstände beanspruchen.

3. $2 n_c > n_a + 2$

Es sollten Hohlräume der Länge $2 n_c - n_a - 2$ sowie n_c entstehen; der Schichtabstand sollte im wesentlichen von der Paarung $n_c + n_c$ bestimmt werden.

In der Beziehung $2 n_c = n_a + 2$ ist die Differenz aus dem Längenbedarf einer monomolekularen Schicht von n_a (mit dem Abstand der Methylenendgruppe von der Silicatschicht) einerseits und der bimolekularen Schicht von $n_c + n_c$ (mit einer zusätzlichen C-N-Bindung und deren Abstand von der Silicat-

schicht sowie dem Abstand der beiden Methyldengruppen der Bilayer) andererseits berücksichtigt.

Experimentell wurden für Systeme mit $2 n_c < n_a + 2$ keine γ -Phasen, sondern ausschließlich δ -Phasen gefunden. Bei $2 n_c = n_a + 2$ sollte die Raumerfüllung optimal sein, und der Schichtabstand sollte von n_a bestimmt werden. Im Falle von $2 n_c > n_a + 2$ würden die relativ seltenen Paare $n_c + n_c$ den Abstand bestimmen. Eine viel bessere Raumerfüllung, und damit verbunden ein Gewinn an van-der-Waals-Energie, könnte erreicht werden, wenn die längeren Paare $n_c + n_c$ durch Konformationsisomerisierung auf die Kettenlänge von n_a verkürzt würden. Es bestünde aber auch die Möglichkeit, daß sich in die Hohlräume zwischen den Methyldengruppen der senkrecht stehenden Alkanolmonoschichten und der Silicatschichten horizontal an der Schichtebene liegende Alkanolmoleküle einschieben. Neben einem Gewinn an van-der-Waals-Energie durch die dadurch verursachte dichtere Packung könnte zusätzlich Energie aus neu gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen gewonnen werden. Im ersteren Fall sollte der Schichtabstand von der Alkanolkettenlänge bestimmt werden, im zweiten Fall entweder von der Paarung $n_c + n_c$ oder auch von einer Paarung senkrecht stehender Alkanolmoleküle n_a mit einer horizontal liegenden Alkanolkette (n_a 1,27 + 4,2 Å). Mit dieser Überlegung lassen sich alle Werte der γ -Phasen befriedigend deuten, wie die Zusammenstellung in der Tab. 26 zeigt. In ihr sind neben den experimentell ermittelten Schichtabständen für die γ - und δ -Phasen (3. Spalte) die berechneten Schichtabstände für verschiedene mög-

liche abstandsbestimmende Anordnungen zusammengefaßt. In der 4. Spalte sind die Schichtabstände aufgeführt, die sich bei einer abstandsbestimmenden Paarung $n_c + n_c$ ergäben, in der 5. Spalte die Schichtabstände für eine monomolekulare Schicht mit n_a abstandsbestimmend und in der letzten Spalte berechnete Abstände für eine Anordnung mit einer senkrecht zur Schichtebene stehenden Alkanolkette, die mit ihrer Methylen-Gruppe auf eine horizontal auf der Silicatschicht liegenden Alkylkette stößt.

Tab. 26: Vergleich der experimentellen Schichtabstände beobachteter γ - und δ -Phasen mit berechneten Werten für abstandsbestimmende Paarungen $n_c + n_c$ (Spalte 4), senkrecht stehende monomolekulare Schichten von n_a , die auf horizontale Alkylketten stoßen ($= n_{a(v)} + n_{(h)}$) (Spalte 6).

n_a	n_c	$d_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$d_{\text{berechnet}}$ für		
			$n_c + n_c$	$n_{a(v)}$	$n_{a(v)} + n_{(h)}$
γ-Phasen:					
18	10	38,3	<u>38,1</u>	33,2	<u>37,4</u>
20	10	35,5	38,1	<u>35,7</u>	39,9
22	10	36,9	<u>38,1</u>	<u>38,2</u>	42,4
20	12	34,9	43,2	<u>35,7</u>	39,9
22	12	42,0	<u>43,2</u>	38,2	<u>42,4</u>
26	12	43,1	<u>43,2</u>	<u>43,3</u>	47,5
24	14	47,2	<u>48,3</u>	40,8	45,0
26	14	48,0	<u>48,3</u>	43,3	<u>47,5</u>
δ-Phasen:					
24	10	50,0	38,1	40,8	45,0
26	10	54,0	38,1	43,3	47,5
26	11	55,6	40,6	43,3	47,5

Die unterstrichenen Werte stimmen jeweils recht gut mit den beobachteten Schichtabständen überein. Für die Schichtabstände der δ -Phasen kann nach den hier berechneten Modellen keine Übereinstimmung gefunden werden.

3.11.3.2. Kettenfaltung

Die Kettenfaltung ist im Zusammenhang mit Hochpolymeren ein viel diskutiertes Problem⁷⁹⁻⁸⁸⁾.

Es ist bekannt, daß Polyäthylen in Lamellen von etwa 100 - 200 Å Dicke krisallisiert, obwohl die Kettenlänge der einzelnen Polyäthylenmoleküle um ein Vielfaches größer ist. Dies kann nur durch eine Rückfaltung der Ketten an der Oberfläche der Polyäthylenlamellen erklärt werden. Die Identitätsperiode einer solchen Lamelle ist temperaturabhängig; sie steigt mit der Temperatur.

In den vorliegenden Systemen mit Ketten von sehr unterschiedlicher Länge wurde in einigen Fällen innerhalb der γ -Phasen und der δ -Phasen eine temperaturabhängige, stufenweise Schichtaufweitung beobachtet ($n_c = 10$, $n_a = 24$; $n_c = 11$, $n_a = 26$ und $n_c = 10$, $n_a = 22$). Man muß daher auch hier die Ausbildung von Strukturen mit gefalteten Ketten diskutieren, da bei einer Faltung der langen Alkanolmoleküle eine gute Raumerfüllung im Schichtzwischenraum erreicht werden könnte. Die Alkanolketten wären im übrigen lang genug, um unter Umständen den durch die Faltung bedingten Anstieg in der potentiellen Energie durch einen Gewinn an van-der-Waals-Wechselwirkung infolge der dichten Kettenpackung überzukompensieren. Für eine genauere Diskussion muß man die mögli-

chen Konformationen für regelmäßige Kettenfaltungen diskutieren. Kettenfaltungen bilden die Grundlage des Mäandermodells der Polymeren⁵⁹⁾. Dieses Modell kann man aber hier nicht heranziehen, weil man dort ungeordnete Bereiche hat, in die sich die Faltungen hinein erstrecken können. Im kristallinen Polyäthylen muß man eine relativ regelmäßige und eine in einem engen "Bogen" zurücklaufende Faltung annehmen. Modelle dafür sind auf der Basis der klassischen gauche- und gauche(-)-Bindungen neben trans-Bindungen nicht mehr willkürfrei durchzuführen. Setzt man voraus, daß die Faltung unter möglichst geringem Aufwand an potentieller Energie, d.h. unter Einbeziehung möglichst weniger C-C-Bindungen in den Faltungsbereich so erfolgt, daß die beiderseits der Faltung liegenden Kettenteile in einer möglichst dichten Packung parallel zueinander verlaufen, dann ergibt sich als einfachste Möglichkeit eine Folge von $tg\bar{g}gt$ -Bindungen. Eine solche Konformation wäre allerdings im Idealzustand nur bei einer reinen C-Atomkette möglich (Diamantgitter). Bei den größeren Querschnitten der Alkylketten werden die Drehwinkel der beiden gauche-Bindungen nicht den idealen Wert von 120° erreichen, gleichfalls werden die den gauche-Bindungen benachbarten Bindungen keine idealen trans-Bindungen bleiben. Wegen dieser Deformation der Drehwinkel sind Berechnungen der theoretischen Schichtabstände für Alkanolkomplexe mit gefalteten Ketten unsicher. Man muß hier mit einem relativ großen Fehler (mindestens $\pm 1,5 \text{ \AA}$) rechnen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit folgenden Werten gerechnet:

Silicatschichtdicke und Abstand der polaren Endgruppe von der Silicatschicht soll $9,8 \text{ \AA}$ betragen (= Schichtabstand von Ammonium-Schichtsilicaten). Der Beitrag einer rückgefalteten Alkylkette mit n C-Atomen sollte $(n/2) \cdot 1,27 \text{ \AA}$ sein. Der van-der-Waals-Abstand der Alkylketten in der Schichtmitte in einer bimolekularen Schicht gefalteter Ketten sollte etwa $4,2 \text{ \AA}$ betragen. Daraus sollte sich der Schichtabstand einer Bilayerstruktur mit $d_f = 2 \cdot (n/2) \cdot 1,27 + 4,2 + 9,8 \text{ \AA}$ ergeben. Die für diese Anordnung berechneten Werte sind in der Tab. 27 in der 4. Spalte zusammengestellt. Es könnte aber auch sein, daß der rückgefaltete Teil der Ketten mit seiner Methyldgruppe auf eine flach an der Silicatschicht liegende Alkanolkette stößt. Der Schichtabstand (d_{f+h}) sollte sich in diesem Fall um den Beitrag der flachliegenden Alkylkette (ca. $4,5 \text{ \AA}$) und den van-der-Waals-Abstand der Methyldgruppe von dieser Kette (ca. $2,1 \text{ \AA}$) erhöhen. Die hierfür berechneten Werte sind in der Tab. 27 in der 5. Spalte zusammengestellt.

Für γ -Phasen ist nur bei drei Systemen eine Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Schichtabständen ($n_a = 18$, $n_c = 10$; $n_a = 22$, $n_c = 12$ und $n_a = 26$, $n_c = 14$) für vollständig rückgefaltete Alkanolketten zu erkennen. Für alle übrigen γ -Phasen konnte keine Übereinstimmung gefunden werden. Anders bei den δ -Phasen. Hier ist für eine Anordnung der langen Alkylketten, die mit dem rückgefalteten Kettenteil auf eine flach an der Silicatschicht liegende Alkanolkette stoßen, eine recht gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Schichtabständen ge-

geben.

Daß bei den, bezüglich der Kettenlänge von Polymeren, relativ kurzen Alkanolketten ($n_a = 24$ und 26) bereits eine Kettenfaltung erfolgt, ist verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß in den vorliegenden Systemen die Ketten zwischen Silicatschichten angeordnet sind. Das van-der-Waals-Feld der parallel zueinander angeordneten Silicatschichten kann eine Rückfaltung bewirken.

Tab. 27: Vergleich der experimentellen Schichtabstände von γ - und δ -Phasen mit berechneten Werten für vollständig rückgefaltete Alkanolketten (d_f) und für rückgefaltete Alkanolketten, deren Methylendgruppen auf flach an der Silicatschicht liegende Alkanolmoleküle stoßen (d_{f+h}).

Kettenlänge		Schichtabstände in Å		
n_a	n_c	d_{exp}	d_f	d_{f+h}
γ -Phasen:				
18	10	38,3	<u>36,9</u>	43,5
20	10	35,5	39,4	46,0
20	12	34,9	39,4	46,0
22	10	36,9	41,9	48,5
22	12	42,0	<u>41,9</u>	48,5
24	14	47,2	44,5	51,1
26	12	43,1	47,0	53,6
δ -Phasen:				
24	10	50,0	44,5	<u>51,1</u>
26	10	54,0	47,0	<u>53,6</u>
26	11	55,6	47,0	<u>53,6</u>

3.12. Kalorimetrische Verfolgung der Phasenumwandlungen

$$\frac{\beta_1}{\beta_{i+1}} + \frac{\beta_{i+1}}{\alpha_1} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ und } \gamma/\beta$$

Um einen Einblick in die thermodynamischen Größen der beobachteten Phasenumwandlungen zu erhalten, erschien es zweckmäßig kalorimetrische Messungen durchzuführen. Die direkte Messung von Enthalpieänderungen war erschwert, weil die Systeme nur dann gut zu handhaben sind, wenn ein Überschuß an freiem Alkanol vorhanden ist. Dann müssen sich aber Rotationsumwandlungsenthalpien und Schmelzwärmen des freien Alkanols überlagern. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zu messen. In diesem Fall lassen sich die Meßgrößen auf freien Alkanol korrigieren. Darüberhinaus kann beispielsweise bei langkettigen Alkanolen die bekannte Rotationsumwandlung und das Schmelzen als EichgröÙe mit verwendet werden. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme ist sehr zeitaufwendig. Da die Umwandlungen in einem sehr kleinen Temperaturintervall erfolgen, müssen die Meßpunkte sehr eng gelegt werden. Zudem muß in allen Fällen die Reversibilität geprüft werden, und die Präparate müssen röntgenographisch kontrolliert werden. Aus diesem Grund mußte eine starke Auswahl für die zu messenden Systeme getroffen werden.

Bei einem der Systeme sollten nur Umwandlungen im Bereich der β -Phasen vom Typ β_i/β_{i+1} untersucht werden. Der Schmelzpunkt des freien Alkanols sollte nicht zu hoch liegen und sollte nach Möglichkeit nicht mit der Temperatur eines

Kinksprungs koinzidieren. Dazu wurde das System n-Tetradecanol/n-Tetradecylammonium-Beidellit gewählt.

In einem zweiten System sollte versucht werden, neben der Untersuchung der β_1/β_{i+1} -Umwandlung auch die β/α -Umwandlung kalorimetrisch zu erfassen. Dazu mußte ein System gewählt werden, dessen β/α -Umwandlung in einem Temperaturbereich lag, der mit der vorhandenen Meßanordnung gut erfaßt werden konnte, d.h. unter 90 °C. Hier wurde die Messung am Dodecanolkomplex des n-Dodecylammonium-Beidellits durchgeführt.

In einem weiteren System sollte der Einfluß von Hohlräumen in der regelmäßigen Bilayerstruktur untersucht werden. Dabei sollten diese Hohlräume nicht zu groß sein, um nicht zu starke Störungen und damit Unsicherheiten einzuführen. Dazu wurde das System n-Dodecanol/n-Tetradecylammonium-Beidellit ausgewertet.

In einem vierten System schließlich sollte die Umwandlung von einer γ - in eine β -Phase studiert werden. Während die β/α -Umwandlung mit einem Auspressen von Alkanolmolekülen aus dem Schichtzwischenraum verbunden ist, müssen bei der γ/β -Umwandlung Alkanolmoleküle aufgenommen werden. Auch hier sollte wieder von den zur Verfügung stehenden Systemen, das Einfachste gewählt werden. Das war der n-Octadecanolkomplex des n-Decylammonium-Beidellits. Darüberhinaus konnte bei diesem System eine Umwandlung α_1/α_2 verfolgt werden.

3.12.1. Spezifische Wärme des n-Tetradecanolkomplexes von
n-Tetradecylammonium-Beidellit

Die Ergebnisse mit dem n-Tetradecanolkomplex des n-Tetradecylammonium-Beidellits sind in der Abb. 43 zusammengefaßt. Teil a) zeigt noch einmal die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Temperatur, und im Teil b) ist der Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur aufgetragen.

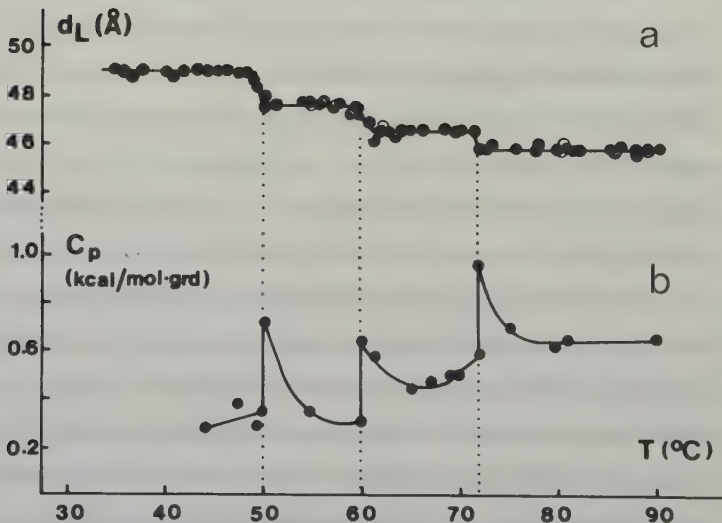


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes (a) und der spezifischen Wärme (b) des n-Tetradecanolkomplexes von Tetradecylammonium-Beidellit

Man erkennt deutlich drei Anomalien in der spezifischen Wärme, die den Phasenumwandlungen innerhalb der β -Phasen entsprechen^{89,90)}. Der Kurvenverlauf könnte darauf hindeuten, daß es sich hier um Umwandlungen höherer Ordnung handelt. Er entspricht einem spiegelbildlichen Λ^S).

3.12.2. Spezifische Wärme des n-Dodecanolkomplexes des n-Dodecylammonium-Beidellits

In der Abb. 44 ist im Teil a nochmals die Änderung des Schichtabstandes, im Teil b der Verlauf der spezifischen Wärme und im Teil c die Halbwertsbreite der 001-Interferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz zum Tetradecanol-Tetradecylammonium-Komplex ist hier auch die β/α -Umwandlung kalorimetrisch erfaßt worden. Es treten wieder Anomalien im Verlauf der spezifischen Wärme bei der Kinkenbildung bei 42 °C und bei 57 °C auf. Darüberhinaus werden weitere vier Anomalien in der spezifischen Wärme im Zusammenhang mit der β/α -Umwandlung gefunden. Die erste davon entspricht in ihrer Größe und ihrem Verlauf weitgehend einer normalen Kinkenbildung. Sie liegt knapp

§) In vielfältigen Diskussionen konnte über die Ordnung der Umwandlung keine einheitliche Meinung erzielt werden. Nach Pechhold⁵⁸⁾ liegt eine Umwandlung erster Ordnung vor; Baur⁶³⁻⁶⁶⁾ diskutiert die Umwandlung als Sonderfall einer "Schottky-Anomalie", wobei jede Komponente des Systems entkoppelt für sich eine Umwandlung erster Ordnung durchläuft.

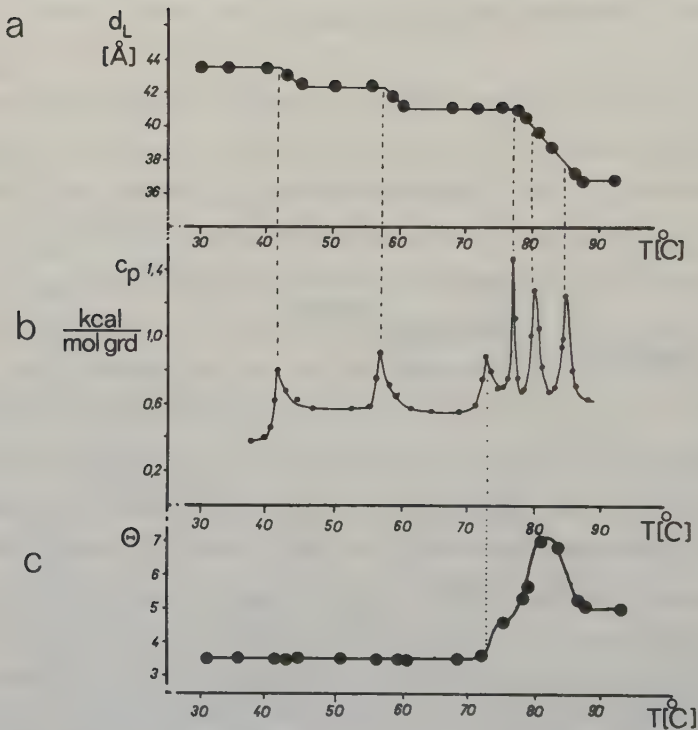


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes (a),
der spezifischen Wärme (b) und der Halbwertsbreite
der 001-Reflexe (c) des n-Dodecanolkomplexes von
n-Dodecylammonium-Beidellit

unterhalb des Umwandlungsbeginns, so daß man den Eindruck hat, daß sich hier kalorisch eine Kinkenbildung ausdrückt, die röntgenographisch nicht nachzuweisen ist. Dies erscheint möglich, wenn man im Teil c der Abb. 44 den Gang der Halbwertsbreite der 001-Interferenzen mit der Temperatur beachtet. Im Temperaturbereich vor der β/α -Umwandlung steigt sie stark an. Diese Zunahme könnte auf einer allgemein erhöhten Fehlordnung im Zusammenhang mit der beginnenden β/α -Umwandlung beruhen. Es könnte aber auch sein, daß sich hier nur die Interferenzen zweier nahe beieinander liegender Schichtabstände überlagern, so daß die Auflösung nicht ausreicht, um die Bildung einer zusätzlichen Kinke zu erkennen. Für diese letztere Deutung spricht, daß in allen anderen Fällen der Kinkenbildung eine Vergrößerung der Halbwertsbreite nicht beobachtet werden konnte. Daneben kann aber auch die regelmäßige Ordnung in Richtung der c-Achse (= Stapelung) beeinträchtigt werden, und damit zur Verbreiterung beitragen. Die anderen drei Anomalien in der spezifischen Wärme im Zusammenhang mit der β/α -Umwandlung sind durch steilere Spitzen ausgezeichnet. Sie sprechen dafür, daß die β/α -Umwandlung in mehreren Teilschritten abläuft. Diese Teilschritte sind aber röntgenographisch, wie aus der Abb. 45 ersichtlich ist, mit der integralen Methode nicht zu erfassen. Die Halbwertsbreite ist in diesem Bereich besonders stark angehoben.

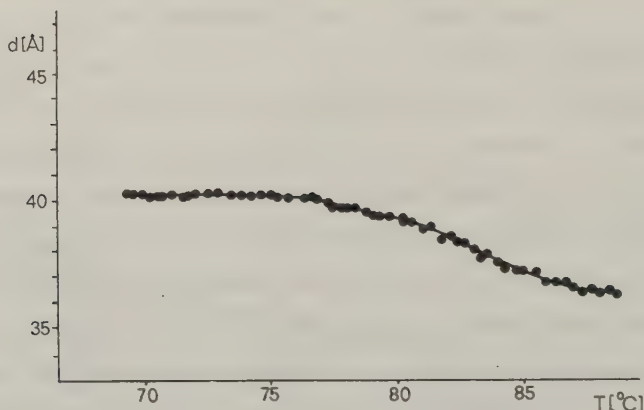


Abb. 45: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Dodecanolkomplexes von n-Dodecylammonium-Beidellit im Bereich der β/α -Umwandlung

3.12.3. Spezifische Wärme des n-Dodecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

Auch beim Dodecanolkomplex des Tetradecylammonium-Beidellits sind im Verlauf der spezifischen Wärme zwei Anomalien bei 40 °C und 51 °C zu erkennen (Abb. 46b), die mit β_1/β_{i+1} -Umwandlungen zusammenhängen. Wieder tritt kurz vor Beginn der röntgenographisch erkennbaren β/α -Umwandlung (Abb. 46a) im Verlauf der spezifischen Wärme eine Anomalie auf, die nach Größe und Verlauf einer Kinkenbildung entspricht. Für ihre Deutung gilt das gleiche wie im System n-Dodecanol-n-Dodecylammonium-Beidellit. Im Bereich der β/α -Umwandlung

sind weitere Anomalien zu erkennen, die erneut auf einen Umwandlungsmechanismus mit mehreren Teilschritten hinweisen.

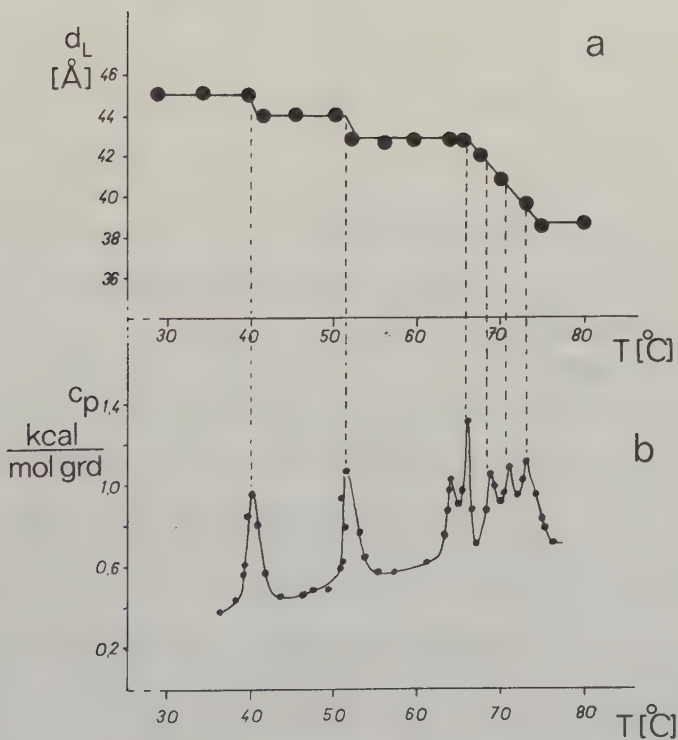


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit a) des Schichtabstandes und b) der spezifischen Wärme des n-Dodecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

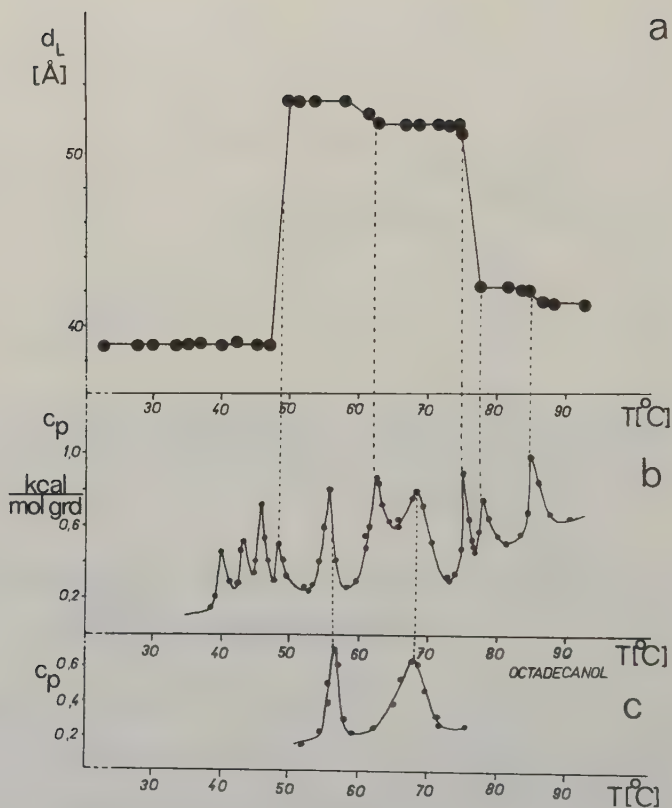


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit a) des Schichtabstandes und b) der spezifischen Wärme des n-Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit und c) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von n-Octadecanol

3.12.4. Spezifische Wärme des n-Octadecanolkomplexes von
n-Decylammonium-Beidellit

Die Abb. 47 a zeigt den Verlauf des Schichtabstandes des n-Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit in Abhängigkeit von der Temperatur. In den Teilen b und c der Abb. 47 ist der Verlauf der spezifischen Wärme des Komplexes und zum Vergleich auch der Gang der spezifischen Wärme des reinen n-Octadecanols im gleichen Temperaturbereich dargestellt. Beim reinen n-Octadecanol treten im Verlauf der spezifischen Wärme zwei Anomalien auf, die der Rotationsumwandlung bei 55 °C und dem Aufschmelzen des Alkanols bei 68 °C zugeordnet werden können. Die entsprechenden Anomalien in der spezifischen Wärme sind auch in der Meßkurve des Octadecanolkomplexes deutlich zu erkennen. Dies ist verständlich, weil die untersuchte Probe überschüssigen freien Alkohol enthält. Im Schichtabstand machen sich diese Vorgänge natürlich nicht bemerkbar.

Innerhalb der β -Phasen ist sowohl röntgenographisch, als auch kalorisch bei 63 °C eine β_1/β_{1+1} -Umwandlung zu erkennen. Bei Raumtemperatur liegt eine γ -Phase vor. Diese wandelt sich bei einer Temperatur von 48 °C in eine β_1 -Phase um, was zu einem sprunghaften Anstieg des Schichtabstandes führt. Im Verlauf der spezifischen Wärme kündigt sich diese Umwandlung bereits bei 40 °C an. Zwischen 40 °C und 50 °C können vier Anomalien beobachtet werden; sie deuten auf eine komplexe Folge von Teilreaktionen hin. Die β/α -Umwandlung bei 75 °C ist im Verlauf der spezifischen Wärme durch zwei Anomalien bei 75 °C und 78 °C gekennzeichnet.

3.12.5. Die mit den Phasenumwandlungen verbundenen Enthalpie- und Entropieänderungen

Durch Integration der c_p/T - Kurven lassen sich die Umwandlungsenthalpien und bei Division durch die Temperatur die Umwandlungsentropien gewinnen. Die entsprechenden Werte sind in der Tab. 28 zusammengefaßt.

Für die β_1/β_{i+1} -Umwandlungen liegen diese Werte zwischen 0,68 - 1,2 kcal/mol, der Mittelwert ist $0,82 \pm 0,18$.

Für Alkanolkomplexe mit $n_a = n_c$ liegt der Mittelwert etwas tiefer, bei 0,72 kcal/mol.

Die Umwandlungsentropien liegen für die beobachteten Kinken im Mittel bei $2,3 \pm 0,4$ cal/grd mol.

Für die β/α -Umwandlung lassen sich Enthalpieteilbeträge angeben. Es ist nicht sicher, ob diese Aufteilung sinnvoll ist, da die Meßpunkte nicht eng genug gelegt wurden, so daß die Auflösung der einzelnen Peaks nicht sehr groß ist. Bei dem Dodecanolkomplex des Tetradecylammonium-Beidellits ist deshalb der gesamte Enthalpieumsatz der β/α -Umwandlung zusammengefaßt. Für das System Dodecanol-Dodecylammonium-Beidellit ist der integrierte Wert etwas größer. Hier wurde versucht, auch die Umwandlungsenthalpien der einzelnen Teilschritte getrennt zu erfassen. Im System des n-Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit ist der Wert dagegen wesentlich kleiner. Es ergibt sich somit für diese β/α -Umwandlungen aus den kalorischen Daten noch kein einheitliches Bild.

Tab. 28: Enthalpien H und Entropien S der experimentell gemessenen Umwandlungen β_1/β_{i+1} , β/α , γ/β und α_i/α_{i+1} von Alkanolkomplexen der Alkylammonium-Beidellite. Die Umwandlungsgrößen sind auf eine Formeleinheit $(Si,Al)_4O_{10}$ des Beidellits bezogen. Dies entspricht bei den β -Phasen einer Kink.

Ketten- länge n_c n_a	Temperatur		Umwandlungs- enthalpie		Umwandlungs- entropie		Umwand- lungstyp
	$^{\circ}C$	$^{\circ}K$	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{cal}{grd \cdot mol}$	$\frac{J}{K \cdot mol}$	
14 14	50	323	0,73	3,06	2,26	9,47	β_1/β_{i+1}
	60	333	0,72	3,01	2,16	9,04	β_1/β_{i+1}
	72	345	0,68	2,85	1,97	8,26	β_1/β_{i+1}
12 12	42	315	0,69	2,89	2,19	9,17	β_1/β_{i+1}
	57	330	0,76	3,18	2,30	9,64	β_1/β_{i+1}
	73	346	0,70	2,93	2,02	8,47	β/α
	77	350	0,65	2,72	1,86	7,77	β/α
	80	353	1,3	5,44	3,68	15,41	β/α
	85	358	1,3	5,44	3,63	15,20	β/α
14 12	40	313	1,2	5,02	3,83	16,04	β_1/β_{i+1}
	51	324	1,0	4,19	3,09	12,93	β_1/β_{i+1}
	64	337	0,6	2,51	1,78	7,45	β/α
	67	340	0,4	1,67	1,18	4,91	β/α
	68	341					
	71	344	2,2	9,21	6,4	27,66	β/α
10 18	73	346					
	40	313	0,55	2,30	1,76	7,35	γ/β
	43	316	0,58	2,43	1,84	7,69	γ/β
	46	319	0,67	2,81	2,10	8,81	γ/β
	48	321	0,50	2,09	1,56	6,51	γ/β
	55	328	Rotationsumwandlung des Octadecanols				
	63	336	0,8	3,35	2,38	9,97	β_1/β_{i+1}
	68	342	Schmelzpunkt von Octadecanol				
	75	348	0,73	3,06	2,10	8,79	β/α
	78	351	0,22	0,92	0,63	2,62	β/α
	86	359	0,97	4,06	2,70	11,31	α_1/α_{i+1}

Der einzige kalorische Effekt, der bei einer α_1/α_2 -Umwandlung gefunden wurde, liegt mit einer Umwandlungsenthalpie von 0,97 kcal/mol wieder im Bereich normaler Kinken. Auch die Umwandlungsentropie liegt mit 2,7 Einheiten in einer Größenordnung der einfachen β_i/β_{i+1} -Umwandlungen.

Die Umwandlungsenthalpien der mit der γ/β -Umwandlung im Zusammenhang stehenden Anomalien in der spezifischen Wärme liegen zwischen 0,50 - 0,67 kcal/mol. Ob es hier sinnvoll ist, die einzelnen Werte getrennt zu berechnen oder nur den integrierten Gesamtwert zu betrachten, ist nicht sicher. Der integrierte Wert liegt bei 2,3 kcal/mol.

Man kann die kalorischen Effekte bei den β/α - und γ/β -Umwandlungen, die mit einer großen Schichtabstandsänderung und mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung verbunden sind, nicht mehr mit einfachen Rotationsisomerisierungen in Verbindung setzen. Im Falle der β/α -Umwandlung werden etwa 30 % der Alkanolmoleküle aus dem Schichtzwischenraum ausgequetscht. Dabei müssen die Wasserstoffbrückenbindungen des Alkanols zu den Sauerstoffatomen der Silicatschicht gelöst werden. Der Schichtabstand wird zudem erniedrigt, so daß die van-der-Waals-Energie zwischen den parallelen Schichten vergrößert wird. Im Falle der γ/β -Umwandlung ist es genau umgekehrt. Es muß Alkanol aufgenommen werden, was zur Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen führt, andererseits muß der Schichtabstand stark erhöht werden.

3.12.6. Diskussion der Umwandlungsgrößen für β_i/β_{i+1}

Bei allen in der vorliegenden Arbeit kalorimetrisch gemessenen Systemen sind Kinkenbildungen innerhalb der β -Phasen, also β_i/β_{i+1} -Umwandlungen, mit Anomalien im Verlauf der spezifischen Wärme verknüpft. Insgesamt stimmen die aus diesen Messungen erhaltenen Umwandlungsenthalpien gut mit den aus den Rotationspotentialen von Kohlenwasserstoffketten berechneten überein. Für die isolierte Kette wäre ein Wert von 1,27 kcal/mol zu erwarten. Nach Abschätzungen von Pechhold sollte der Wert in einem Kettenbündel niedriger sein und auf etwa 0,98 kcal/mol absinken, weil gleichzeitig mit der Kinkenbildung eine dichtere Kettenpackung erreicht, und damit van-der-Waals-Energie gewonnen wird. Um diesen Betrag muß natürlich die Bildungsenthalpie für Kinken abgesenkt werden. Eine weitere Absenkung ergibt sich daraus, daß unmittelbar vor der kooperativen Kinkenbildung bereits bis zu 6 % der Ketten mit statistisch verteilten Kinken behaftet sind, und nach der Umwandlung noch ca. 10 % der Ketten keine Kinken enthalten. Der Wert muß daher mit einem Faktor von ca. 0,85 multipliziert werden. Dies führt dann zu dem von Pechhold berechneten Wert von 0,83 kcal/mol⁵⁸). Dieser Wert ist identisch mit dem experimentell gefundenen Mittelwert für eine Kinkenbildung aller in vorliegender Arbeit gemessener Systeme. Es fällt aber auf, daß die Umwandlungsenthalpien bei dem Dodecanolkomplex des Tetradecylammonium-Beidellits mit 1,2 und 1,0 kcal/mol etwas höher liegen. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß hier in der

Bilayerstruktur Löcher vorhanden sind. Das Verhalten dieser Kettenteile sollte daher dem einer isolierten Kette ähnlich sein. Auch nach der Kinkenbildung sind in diesem lockerer gepackten Bereich noch Hohlräume vorhanden. Dadurch wird weniger van-der-Waals-Energie gewonnen, und die beobachtete Bildungsenthalpie liegt näher an dem Wert für isolierte Ketten. Daß die Kinkenbildung zunächst im lockerer gepackten Bereich erfolgt, ist naheliegend. Es fällt auch auf, daß die diesen Umwandlungen zugehörigen Peaks nicht die bei den anderen Systemen beobachtete Λ -Form besitzen.

Der Verlauf der spezifischen Wärme während der Umwandlung könnte darauf hindeuten, daß es sich um Umwandlungen höherer Ordnung handelt. In der Regel zeigen Umwandlungen höherer Ordnung (Λ -Umwandlungen) eine allmählich ansteigende Flanke im Verlauf der spezifischen Wärme, die dann sehr steil abfällt. Bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Systemen wurde ein nahezu spiegelbildliches Verhalten gefunden. Dies läßt sich durch die hohe Kooperativität der Umwandlungen deuten. Die Umwandlung setzt nach Keimbildungsschritten, die durch Messung der spezifischen Wärme nicht erfaßt werden, ein. Danach erfolgt eine Kinkblockbildung. Der Ordnungszustand und die laterale Ausdehnung der Kinkblöcke erreicht zunächst nicht ihren größten möglichen Wert. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einer Umordnung der vorhandenen Kinkblockteile zu einer geordneten Struktur. Dabei fällt mit steigender Temperatur die spezifische Wärme des Systems allmählich wieder ab.

3.12.7. Folgerungen für die β/α -Umwandlungen aus den röntgenographischen und kalorimetrischen Messungen

Die β/α -Umwandlung der Dodecanolkomplexe von n-Dodecylammonium-Beidellit und von n-Tetradecylammonium-Beidellit erstreckt sich über einen relativ breiten Temperaturbereich und ist im Verlauf der spezifischen Wärme von einer größeren Anzahl von Anomalien gekennzeichnet. Der erste Peak liegt in beiden Fällen schon vor der röntgenographisch erkennbaren Abstandsverkürzung; sein Auftreten ist von einer Zunahme der Halbwertsbreite der 001-Interferenzen begleitet. Dieser Enthalpiebetrag könnte der Ausbildung einer weiteren Kinke entsprechen, die wegen der großen Halbwertsbreite röntgenographisch nicht erkennbar ist. Mit dieser Annahme könnte man dann folgern, daß diese Kinkenbildung offensichtlich das System destabilisiert. Es muß Alkanol aus dem Schichtzwischenraum austreten, denn bei der Bildung der Phase $\beta_{\omega+1}$ müßte die kritische Packungsdichte der Alkylketten überschritten werden.

Die Deutung der übrigen Peaks bleibt unsicher. Vielleicht gelingt es durch verbesserte experimentelle Methoden, röntgenographisch in diesem Umwandlungsintervall kurzlebige Zwischenstufen zu fassen. Man könnte nämlich vermuten, daß der erste scharfe Peak in der spezifischen Wärme mit dem Auspressen von Alkanol in Verbindung zu bringen ist. Die weiteren Anomalien in diesem Bereich könnten mit der Ausbildung der neuen Bilayerstruktur verbunden sein. Hier wäre eine naheliegende Annahme, daß stufenweise zusätzliche Kinken im

Bereich der überkritischen Konzentration in kooperativen Schritten eingebaut werden, die sich aber im Schichtzwischenraum nicht stabilisieren. Dabei könnte es sich um zusätzliche, isolierte $2g_1$ -Kinken höherer Ordnung handeln. Ein stabiler Zustand sollte erst mit der Ausbildung der Struktur der α -Phase erreicht werden. Bei einem derartigen Mechanismus der β/α -Umwandlung sollte zwischen der Anzahl der kalorimetrisch beobachteten Anomalien in der spezifischen Wärme und der Schichtabstandsänderung zwischen der β_0 - und der α_1 -Phase ein direkter Zusammenhang bestehen. Die Abstandsänderung, dividiert durch das mittlere Kinkinkrement, sollte gleich der Anzahl der beobachtbaren Anomalien sein. Tatsächlich entspricht die Schichtabstandsänderung des Dodecanolkomplexes von Dodecylammonium-Beidellit von β_0 zu α_1 dem Einbau von sechs Kinken ($\Delta d/1,1 \approx 6$). Für den Dodecanolkomplex des n-Tetradecylammonium-Beidellits ergeben sich für die α_1 -Phase entsprechend sieben Kinken. Bei der β/α -Umwandlung des Octadecanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit ist das Umwandlungsintervall sehr klein. Deshalb lassen sich eventuell auftretende Einzelpeaks in der spezifischen Wärme im vorliegenden Versuchsaufbau nicht mehr auflösen. Eine Diskussion dieser Umwandlungsenthalpie ist daher noch nicht möglich.

3.13. Einfluß von Verunreinigungen und Brom-Substituenten
in den Alkanolen auf die Temperaturabhängigkeit des
Schichtabstandes

3.13.1. Hysterese bei dem n-Eicosanolkomplex von n-Decyl-
ammonium-Beidellit

Der zur Verfügung stehende n-Eicosanol war nur von technischem Reinheitsgrad und offensichtlich durch n-Alkanole mit etwas abweichender Kettenlänge verunreinigt. Für die damit hergestellten β -Phasen waren diese Verunreinigungen mehr oder weniger belanglos. Ein drastischer Effekt war jedoch insofern zu beobachten, als beim n-Eicosanolkomplex des n-Decylammonium-Beidellits eine γ -Phase und eine γ/α -Umwandlung auftrat. Die bei Raumtemperatur stabile γ -Phase wandelt sich im Temperaturintervall von 40 - 70 °C in die α -Phase um (Abb. 48). Der Schichtabstand steigt dabei, ohne daß irgendwelche Stufen erkannt werden konnten, von 35 Å auf 43,6 Å. Wird die Probe abgekühlt, so erstreckt sich das Umwandlungsintervall über denselben Temperaturbereich, auch wird der Schichtabstand von 35 Å wieder erreicht. Allerdings werden höhere Schichtabstände innerhalb des Temperaturintervalls zu niedrigeren Temperaturen verschoben, so daß eine Hystereseschleife entsteht. Es kann bisher nicht eindeutig gesagt werden, ob es sich hier um eine echte Hystereseerscheinung handelt, oder ob dieser Effekt nur auf einer kinetischen Hemmung, wie z.B. einer behinderten Diffusion von Alkanolmolekülen aus dem Schichtzwischenraum an die Ober-

fläche beruht. Einiges spricht aber für eine echte Hystereerscheinung. Nach mehrmaliger Wiederholung der Messung waren die Schichtabstände und die Temperaturen, die diese Hysterese beschreiben, reproduzierbar. Sowohl Aufheiz- als auch Abkühlgeschwindigkeit haben keinen Einfluß auf die Lage der Meßwerte. Wird während eines Abkühlvorgangs innerhalb des Umwandlungsintervalls erneut Wärme zugeführt, so bleibt der Schichtabstand innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, bis die Aufheizkurve erreicht ist; dann steigt er wieder entsprechend der Aufheizkurve an (Abb. 49). Ein solcher Fall ist von Everett⁹¹⁾ thermodynamisch abgehandelt und mit Hilfe einer Domänentheorie beschrieben worden.

Hystereerscheinungen treten im allgemeinen stets in Verbindung mit kooperativen Reaktionen auf, wie z.B. bei Ferroelektrizität, Ferromagnetismus oder Supraleitung. Von der Form her ähnliche Hystereerscheinungen hat Träuble an Lipiddoppelschichten beobachtet⁹²⁾. Diese Systeme haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modellsystemen. Träuble führt die von ihm beobachteten Phänomene aber nicht auf Vorgänge in der Lipidschicht selbst, sondern am Rande derselben in den Phosphatidylresten zurück.

Da bei der Hystereerscheinung der Zustand eines Systems von dessen Vorgeschichte abhängt, können diese als Informationsspeicher funktionieren. Bei biologischen Systemen ist die Informationsspeicherung von besonderem Interesse, da die biochemischen Mechanismen des Gedächtnisses bisher noch

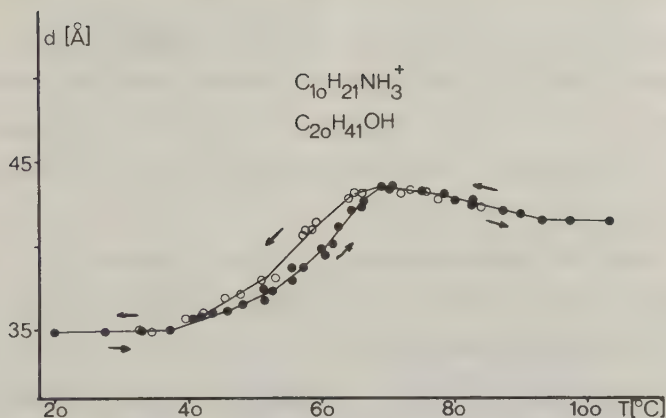


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Eicosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit
 ● = Aufheizkurve; ○ = Abkühlkurve.

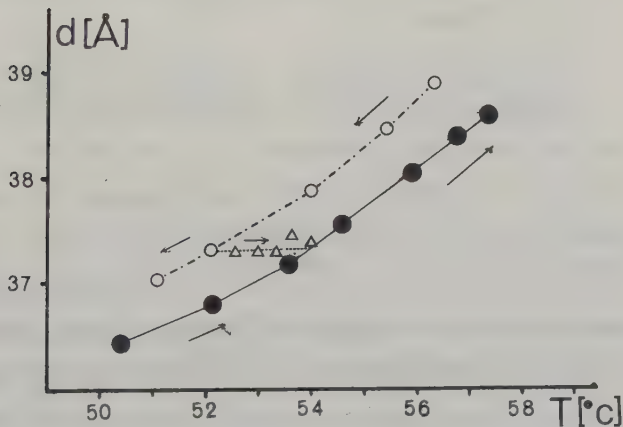


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Eicosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit (Ausschnitt)
 ● = Aufheizkurve; ○ = Abkühlkurve;
 Δ = Aufheizkurve innerhalb der Hystereseschleife

nicht vollständig geklärt werden konnten. Es scheint nach den bisherigen Ergebnissen somit durchaus möglich zu sein, daß biologische Membranen und insbesondere die bimolekularen Lipidschichten, für die die verwendeten Systeme ein gutes Modellsystem bilden, auf diesem Wege Informationen kurzzeitig speichern können.

Eine Hystereseerscheinung konnte in vorliegender Arbeit nur in diesem einen System gefunden werden. Da der verwendete Alkanol in diesem Falle nur technisch rein war, im Gegensatz zu allen anderen verwendeten Alkanolen, liegt die Vermutung nahe, daß Verunreinigungen die Ausbildung einer derartigen Hysterese begünstigen.

3.13.2. Komplexbildung eines Alkanolkomplexes mit einem n-Alkan

Wie bereits erwähnt (S. 150 ff.), sollten in einer β -Phase des n-Decylammonium-Beidellit-Komplexes mit n-Hexacosanol bei einer schichtabstandsbestimmenden Paarung $n_a + n_a$ überall dort sehr große Hohlräume auftreten, wo Kettenpaare $n_a + n_c$ vorliegen. In der Abb. 50 a ist dies schematisch dargestellt. Diese Hohlräume könnten durch n-Pentadecanmoleküle optimal aufgefüllt werden (Abb. 50 b). Dabei sollte van-der-Waals-Energie von ca. 15 kcal/mol gewonnen werden⁹³⁾, vermindert um die Aufweitungsenergie des Gitters. Tatsächlich gelang es, einen derartigen Komplex mit n-Pentadecan herzustellen. Während der reine n-Hexacosanolkomplex einen Schichtabstand von 54,0 Å liefert, entsteht bei Gegen-

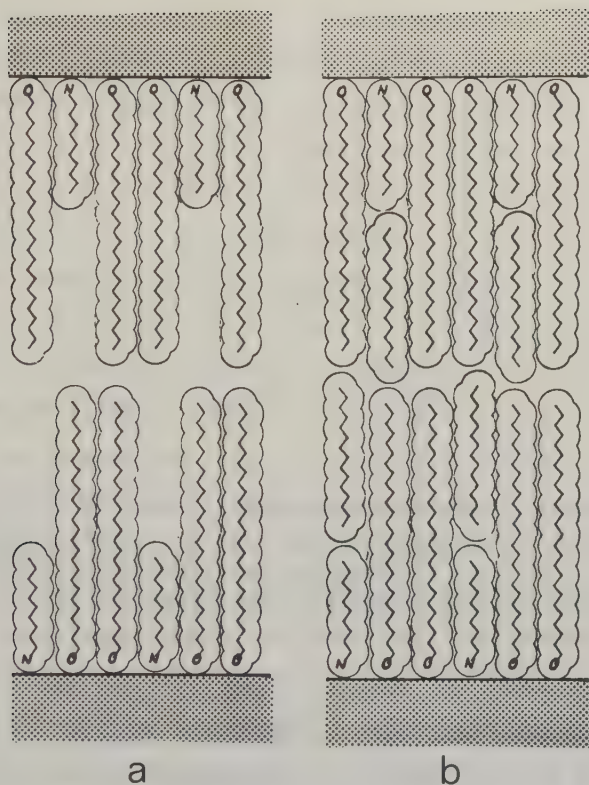


Abb. 50: a) Schematische Darstellung der hypothetischen β_0 -Phase des n-Hexacosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit
 b) Schematische Darstellung des n-Pentadecan-n-Hexacosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit

wart von n-Pentadecan ein Komplex mit einem d-Wert von 72,3 Å bei Raumtemperatur. Eine Wechselwirkung der polaren Schicht mit dem n-Pentadecan scheint ausgeschlossen. Die Stabilität dieses Komplexes ist jedoch relativ hoch, wie die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes (Abb. 51) zeigt. Er ist

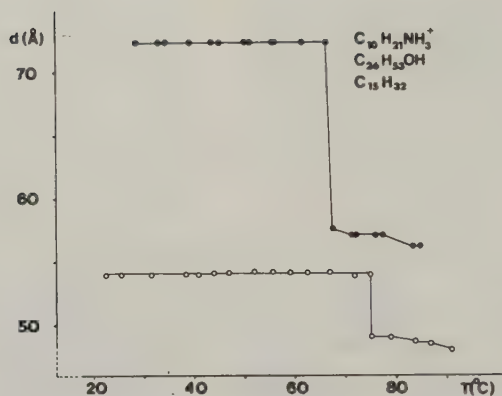


Abb. 51: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Hexacosanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit (○) und des n-Pentadecan-n-Hexacosanolkomplexes von Decylammonium-Beidellit (●)

bis 70 °C in einer β -Phase stabil. Bei einer Temperaturerhöhung auf über 70 °C erfolgt eine sprunghafte Phasenumwandlung in die α -Phase. Der Schichtabstand der α -Phase des gemischten Hexacosanol/Pentadecan-Komplexes beträgt 57,2 Å. Das ist bedeutend höher als der Schichtabstand der α -Phase des reinen Alkanolkomplexes. Der gemessene Schichtabstand liegt ziemlich genau in dem Bereich, in welchem eine Schichtaufweitung eines n-Hexacosanolkomplexes von n-Hexacosylammonium-Beidellit für die α -Phase zu erwarten wäre. Die Umwandlung aus der α -Phase in die β -Phase ist reversibel, so daß angenommen werden kann, daß n-Pentadecan, welches neben Alkanolmolekülen infolge der veränderten Zusammensetzung bei der

Umwandlung aus der β - in die α -Phase aus dem Schichtzwischenraum abgegeben wurde, bei Abkühlung wieder in die Schichten aufgenommen wird. Eine Umwandlung in die δ -Phase des reinen Alkanolkomplexes konnte nicht beobachtet werden. Das System kann also als ein pseudo-n-Hexacosanolkomplex von n-Hexacosylammonium-Beidellit aufgefaßt werden.

Die Darstellung anderer Alkanolkomplexe ist bisher nicht gelungen. Mit kürzerkettigen n-Alkanen und kürzeren Alkanolen spielt anscheinend die höhere Flüchtigkeit der Alkane eine wesentliche Rolle.

Der Pentadecanokomplex erscheint auch in einem anderen Zusammenhang von Interesse. Die senkrecht stehenden bimolekularen Schichten kann man, wie bereits mehrmals erwähnt, als Modelle der Lipidschichten biologischer Membranen auffassen. Auch in biologischen Membranen kommen zum Teil Ketten sehr unterschiedlicher Kettenlänge vor. Damit könnten auch in diesen entsprechend große Hohlräume entstehen, die durch andere Moleküle aufgefüllt werden könnten. Man könnte sich vorstellen, daß in Membranen mit einem hohen Anteil an ungesättigten Alkylketten und Ketten verschiedener Länge Moleküle wie Cholesterol aufgenommen werden. Wenn das Cholesterolmolekül ähnlich wirkt wie im vorliegenden Fall das n-Pentadecan, sollte seine Einlagerung die Membran versteifen. Im Sinne der Träuble'schen Permeationshypothese⁹⁴⁾ würde diese Versteifung eine wesentliche Verminderung der Konzentration der Carrier für den unspezifischen Transport, und damit eine Herabsetzung der Permeation bedeuten.

3.13.3. Einfluß von Brom-Substituenten auf die Umwandlungs- temperaturen und Existenzbereiche einzelner Phasen

Wenn die Umwandlung der β -Phase in die α -Phase ihre Ursache allein in der Überschreitung einer kritischen Packungsdichte der Alkylketten im Schichtzwischenraum hat, dann sollte durch eine Anhebung der Packungsdichte der Ketten die Umwandlung β/α bereits bei einer kleineren Kinkkonzentration erfolgen. Eine größere mittlere Packungsdichte im Ausgangszustand könnte durch die Einführung geeigneter Substituenten (wie z.B. Brom) in die n-Alkylketten erreicht werden. Es wurden deshalb Schichtabstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur auch an n-Octadecylammonium-Beidellit-n-Octadecanolkomplexen durchgeführt, bei welchen ein Teil der im Schichtzwischenraum vorhandenen n-Alkanolmoleküle durch n-9(10)-Brom-octadecanol-1 ersetzt war. Ebenso wurden Messungen an n-Dodecanolkomplexen von n-Dodecylammonium-Beidellit durchgeführt, bei welchen ein Teil der Alkylketten durch n-11-Brom-undecanol-1 ersetzt war.

Zur Einführung des Alkanolgemenges wurde eine Mischung des Alkanols mit dem entsprechenden Brom-alkanol in dem gewünschten Molverhältnis hergestellt, und ein Unterschuß an n-Alkylammonium-Beidellit zugegeben. Es wurde angenommen, daß bromierter und nicht bromierter Alkohol sich bei der Einlagerung nicht entmischen, also im Komplex das gleiche Molverhältnis vorliegt wie im Ausgangsgemisch. Diese Annahme ist experimentell nicht abgesichert; sie wird aber für die weitere Diskussion zugrunde gelegt und durch die experimentel-

len Ergebnisse gestützt.

In der Abb. 52 sind mit 1 - 5 die Kurven für die temperaturabhängige Schichtabstandsänderung des n-Octadecanolkomplexes mit unterschiedlichen Beimengungen von n-9(10)-Brom-octadecanol bezeichnet. Kurve 1 gibt zum Vergleich die Schichtabstandsänderung des reinen Alkanolkomplexes wieder. Kurve 2 stammt von einem Präparat, das mit einem Gemenge von unsubstituiertem zu Brom-substituiertem Octadecanol im Molverhältnis 2:1 dargestellt worden war. Für das Präparat der Kurve 3 betrug das Molverhältnis 1:1, und für die Kurve 4 1:2. Die Kurve 5 zeigt den Verlauf des Schichtabstandes des n-9(10)-Brom-octadecanolkomplexes von n-Octadecylammonium-Beidellit mit der Temperatur. Man erkennt, daß bei steigender Menge an Brom-octadecanol die Zahl der β_i/β_{i+1} -Umwandlungen und die β/α -Umwandlungstemperatur erniedrigt wird. Werden die Umwandlungstemperaturen als Funktion des Molenbruches $= \frac{\text{Brom-substituierte Ketten}}{\text{Gesamtzahl der Ketten}}$ aufgetragen (Abb. 53), so ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang. Man könnte daraus folgern, daß mit der Einführung von Brom-substituiertem Octadecanol, proportional der Menge an substituierten Ketten die Umwandlungstemperatur in die α -Phase herabgesetzt wird. Es ist dann aber nicht zu erklären, weshalb bei einem hohen Gehalt an substituiertem Alkanol ($X = 0,78$) keine β -Phase existiert. Bei diesem Komplex (Kurve 5) wird bei Raumtemperatur eine γ -Phase gefunden, die sich bei 47 °C in eine α -Phase umwandelt. Darüberhinaus sind die erniedrigten β/α -Umwandlungstemperaturen in allen Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit identisch

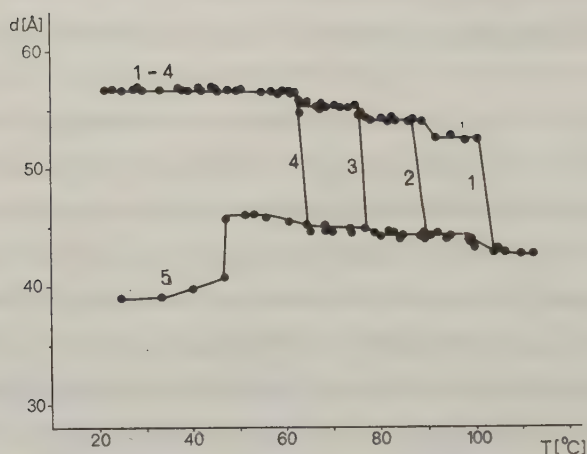


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von n-Octadecanol/n-9(10)-Brom-octadecanolkomplexen des n-Octadecylammonium-Beidellits; Mol % an bromierten Ketten: Kurve 1 = 0 %, 2 = 26 %, 3 = 39 %, 4 = 52 %, 5 = 78 %.

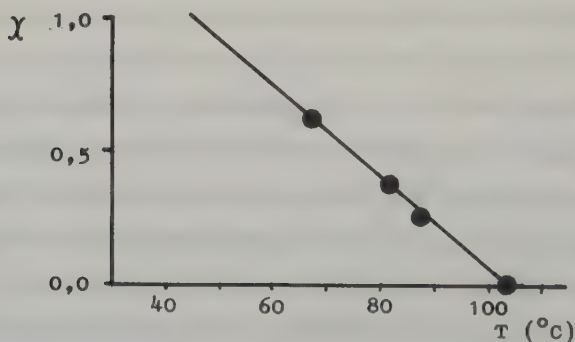


Abb. 53: Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur β/α vom Molenbruch der Brom-substituierten Alkylketten in den Octadecanolkomplexen von Octadecylammonium-Beidellit

mit einer β_i/β_{i+1} -Umwandlungstemperatur des unsubstituierten n-Octadecanolkomplexes.

Durch Vergleich der Molvolumina Brom-substituierter und unsubstituierter Kohlenwasserstoffe kann der zusätzliche Volumenbedarf eines Brom-Substituenten auf etwa $18,5 \text{ \AA}^3$ festgelegt werden. Das Molvolumen einer n-Octadecankette beträgt, wenn man diese aus der experimentell bestimmten Dichte bei 20°C berechnet, $543 \text{ \AA}^3$, das Volumen eines Brom-octadecans beträgt nach der gleichen Rechnung $561 \text{ \AA}^3$, was einem Beitrag des Broms von $18,5 \text{ \AA}^3$ entspricht⁹⁵⁾. Mit diesem experimentellen Volumeninkrement für einen Brom-Substituenten läßt sich die maximale Zahl Brom-substituierter Ketten pro Elementarzelle abschätzen, bei der aus sterischen Gründen eine β_0 -Phase gerade noch auftreten könnte. Zu dieser Abschätzung unterteilt man die Bilayer zweckmäßig in Scheibchen senkrecht zur Längsachse der Alkylketten, deren Dicke gerade der Projektion einer C-C-Bindungslänge auf die Kettenlängsachse ($= 1,27 \text{ \AA}$) entspricht. Die sterische Begrenzung für den Einbau zusätzlicher bromierter Ketten in β_0 -Phasen muß in den Scheibchen auftreten, welche den C-Atomen 9 und 10 der Alkylketten entsprechen, da die Br-Atome an C 9 oder C 10 sitzen.

Pro $(\text{Al}, \text{Si})_{40_{10}}$ -Baueinheit sind in den Bilayers a Alkylketten vorhanden, von denen a-x unverändert und x bromiert sind. Diese x bromierten Alkylketten verteilen sich je zu $1/4$ auf die Scheibchen der C-Atome 9 und 10 in beiden Schichten der Bilayer. In jeder derselben sind insgesamt $a/2$ Ket-

ten. Der Volumenbedarf innerhalb eines solchen Scheibchens ergibt sich aus dem Platzbedarf der dichtest gepackten unsubstituierten CH_2 -Gruppen ($19,3 \text{ \AA}^2$ Grundfläche pro Kette) und den Brom-substituierten. Er beträgt

$$V = (a/2 - x/4) \cdot 19,3 \cdot 1,265 + x/4 (19,3 \cdot 1,265 + 18,5) \text{ \AA}^3.$$

β_o -Phasen können sich sterisch nur ausbilden, wenn dieser Volumenbedarf gleich oder kleiner ist als das Volumen, das den unsubstituierten Ketten in den β_o -Phasen zur Verfügung steht. Dieses maximal zur Verfügung stehende Volumen beträgt

$$V_{\max} = a/2 \cdot 23,2 \cdot 1,265 \text{ \AA}^3.$$

Damit gilt

$$V_{\max} \geq V$$

oder

$$x/4 \cdot 18,5 \geq a/2 (29,5 - 24,5) \quad \text{und daraus}$$

$$x/a \leq 2 (29,5 - 24,5)/18,5 = 0,54.$$

Das experimentelle Verhältnis x/a beträgt für die in Kurve 5 dargestellte Probe $1,56/2,03 = 0,78$. Dieser Wert liegt über dem berechneten Grenzwert von 0,54. Tatsächlich tritt hier keine β -Phase mehr auf. Für die in Kurve 4 dargestellte Probe beträgt $x/a = 0,52/1,48 = 0,35$. Hier wird erwartungsgemäß die β_o -Phase beobachtet.

Auffallend ist, daß die β/α -Umwandlung der Bilayer mit Brom-octadecanol stets bei der Temperatur erfolgt, bei der im Brom-freien System eine neue Kinkenstufe auftritt. Die β/α -Umwandlung ist mit dem Austritt von Alkanol aus dem Schicht-zwischenraum verbunden. Bei jeder kooperativen Kinkenbildung ist ein Maximum an Beweglichkeit von Gitterbausteinen vorhanden. Es ist naheliegend, daß sich an einem solchen Punkt bei einer sehr starken Störung, wie die durch Brom-octadecanol, die Zusammensetzung ändert.

Wenn das Volumen des großen Brom-Substituenten allein ausschlaggebend für eine Temperaturabsenkung der β/α -Umwandlung oder für die Existenz der β -Phase wäre, dann dürfte sich dies nicht bei einem ω -Brom-alkanol bemerkbar machen, da hier die Alkylketten lateral nicht mehr Volumen beanspruchen. Dies ist aber der Fall. In der Abb. 54 ist die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Komplexen des n-Dodecylammonium-Beidellits mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von n-Dodecanol mit n-11-Brom-undecanol-1 dargestellt. Auch hier wird die Umwandlungstemperatur β/α mit steigendem Gehalt an Brom-substituiertem Alkanol abgesenkt (Kurven 1 und 2). Bei dem reinen 11-Brom-undecanol-1-Komplex von Dodecylammonium-Beidellit (Kurve 4) wird keine β -Phase beobachtet.

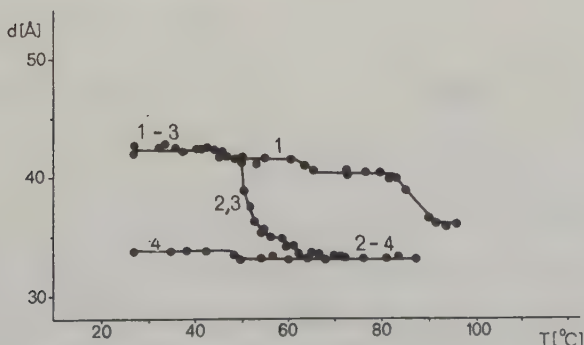


Abb. 54: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Dodecanol/n-11-Brom-undecanol-1-Komplexen des n-Dodecylammonium-Beidellits; Mol % an bromierten Ketten: Kurve 1 = 0 %, 2 = 26 %, 3 = 39 % und 4 = 78 %.

Man könnte annehmen, daß die Störung durch ein Brom-Atom immer zum Ausgangspunkt einer Kinkenbildung wird. In diesem Fall müßte man etwa mit cis-ungesättigten Verbindungen vergleichen⁶⁸⁾. Eine cis-ungesättigte Verbindung kann ohne all- zu große Störungen durch den Einbau einer cis-t-g-Kinke in einen all-trans-Kettenverband eingebaut werden. Diese hat nur eine geringfügige Änderung in den Kinkinkrementen zur Folge, und die Neigungen der beiderseits der Störung verlaufenden Kettenteile zueinander sind sehr gering. Im Gegensatz zu einer Kinke in einer all-trans-Kette gibt es aber für diese Kinke in der Kette nur zwei gleichwertige Lagen. Sie kann sich nicht weiter von der Doppelbindung weg entfernen. Etwas ähnliches könnte man für die Brom-substituierten Verbindungen annehmen. Die Zahl der möglichen Lagen für Kinken und die Entropie wird damit wesentlich höher und ungünstiger.

3.14. Versuche zur Aufstellung von Phasendiagrammen bei Alkanolkomplexen von Alkylammonium-Schichtsilicaten

Über Phasendiagramme bei Intercalationsverbindungen gibt es nur wenige systematische Untersuchungen. Bei der Darstellung von Alkanolkomplexen arbeitet man mit einem großen Überschuß an der einzulagernden Verbindung und erhält demgemäß die Phase mit dem maximalen Gehalt an Intercalat. In einigen Fällen wurde auch die Einlagerung aus der Gasphase^{34,96-99}), einer Lösungsphase¹⁰⁰) oder aus der reinen flüssigen Phase^{34,101-103}) untersucht. Von den untersuchten Beispielen liefern nur ganz wenige aus der Gasphase bzw. Lösungsphase und aus der reinen flüssigen Phase identische Produkte. In der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle der Einlagerung aus der Gasphase bleibt man, vor allem bei Alkanolkomplexen, bei flachen, monomolekularen, allenfalls bimolekularen Schichten stehen.

Wenn die Einlagerung mit einer sehr starken Gitteraufweitung verbunden ist, werden die kinetischen Hemmungen häufig sehr groß, und man erreicht nicht die Gleichgewichtszusammensetzung. Ein typisches Beispiel dafür sind Systeme, die sich nur über das "propping-open"-Verfahren darstellen lassen^{30,34-36,72}). Mit Alkylammoniumionen als Zwischenschichtkationen sind solche kinetischen Hemmungen in der vorliegenden Arbeit nur bei den Hectoritderivaten eindeutig beobachtet worden. Es könnte sein, daß die negativen Ergebnisse mit Schichtsilicaten, deren Zwischenschichtkationen mittlere Kettenlänge haben, und kurzen Alkanolen auch auf solchen

Hemmungen beruhen. Wegen der Unsicherheit, solche kinetische Hemmungen sicher auszuschließen, erscheint es experimentell problematisch, wie man systematisch Phasenuntersuchungen durchführen kann. Wendet man einen Unterschuß an einzulagerndem Alkanol an, dann kann es sein, daß einzelne Kristalle unter maximaler Schichtaufweitung reagieren, andere hingegen nur sehr wenig einlagern, und daß die echte Gleichgewichtseinstellung von Kristall zu Kristall kinetisch stark gehemmt ist, weil sie über Festkörperreaktionen ablaufen muß. Eine Möglichkeit zur Herstellung bestimmter Alkanolkomplexe besteht in dem gravimetrischen Abbau von Einlagerungsverbindungen mit maximalem Alkanolgehalt. Die Erfassung definierter Zwischenstufen ist aber auch hierbei problematisch, weil zuerst Alkanole aus den Randzonen der Kristalle abgebaut werden. Dadurch verringert sich der Schichtabstand in diesen Randzonen. Dies hat eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Diffusion der Alkanolmoleküle aus der Kristallmitte zur Oberfläche zur Folge. Die Gleichgewichtseinstellung kann dadurch stark verzögert oder ganz verhindert werden.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, zur Feststellung des Phasendiagrammes ein Lösungsmittel für die einzulagernden Moleküle zu verwenden, das selbst unter Schichtaufweitung von der Silicatschicht aufgenommen wird, aber leicht flüchtig ist. Dabei ist anzunehmen, daß Lösungsmittel und zu untersuchendes Intercalat gleichmäßig in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, so daß man auch weniger stabile

oder kinetisch gehemmte Zwischenphasen nach Abdampfen des Lösungsmittels erhalten kann. Dabei sollte es unter Umständen auch möglich sein, durch langes Tempern Segregationen in unterschiedliche Phasen zu beobachten, weil diese energetisch günstiger sein könnten.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Alkanolkomplexen mit geringem Alkanolgehalt wäre die, vom Komplex mit dem maximalen Alkanolgehalt auszugehen, und durch Erniedrigung der Aktivität des freien Alkanols in der Umgebung Alkanol-ärmere Stufen einzustellen. Da der thermische Abbau problematisch ist, erscheint es günstiger, die Aktivität durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel zu erniedrigen. Man könnte dem Lösungsmittel von vornherein definierte Mengen des einzulagernden Alkanols zusetzen und damit die Aktivität sehr fein abstufen, und man hätte in diesen Lösungen sehr lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung zur Verfügung. Eine Unsicherheit dabei ist allerdings, daß die Lösungsmittelmoleküle nicht oder nur sehr schwach von den Schichten gebunden werden sollten, weil man sonst keinen Vorteil gegenüber der Einlagerung aus einem Lösungsmittel hat, welches von den Schichten aufgenommen wird.

Nach Vorversuchen wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode der Einlagerung aus einem Lösungsmittel angewandt, welches selbst im Schichtzwischenraum gebunden werden kann. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Dieses geht leicht zwischen die Schichten, läßt sich daraus aber bei Raumtemperatur auch leicht wieder entfernen¹⁰²⁾. Aceton löst die verwendeten Alkanole relativ gut, und der Dampfdruckunterschied

zwischen Aceton und den Alkanolen ist so groß, daß man im allgemeinen beim Trocknen bei Raumtemperatur bereits zum Lösungsmittelfreien Alkanolkomplex kommen sollte.

Bei der Herstellung von n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit stöchiometrischen Einwaagen an Alkanol wurde das bei 10^{-4} Torr getrocknete n-Alkylammonium-Schichtsilicat in einer berechneten Menge einer 0,1 molaren acetonischen Lösung des Alkanols suspendiert. Die Einwaagen des Schichtsilicats richteten sich danach, wie groß die angebotene Menge an Alkanol sein sollte. Bei Präparaten mit niedrigen Alkanolgehalten wurden Einwaagen von ca. 300 mg, bei höheren Alkanolgehalten weniger, aber mindestens 150 mg des Schichtsilicats verwendet. Zu dem genau eingewogenen Schichtsilicat, welches sich in einem Präparateglas befand, wurde die berechnete Menge der eingestellten acetonischen Alkanollösung gegeben und das Silicat im verschlossenen Glas durch Schütteln gut suspendiert. Danach wurde das Präparateglas bei Raumtemperatur stehen lassen und nur soweit verschlossen, daß das Lösungsmittel langsam verdampfen konnte. Dieser Vorgang dauerte, abhängig von der zugegebenen Lösungsmittelmenge, 40 - 50 Stunden. Dieses langsame Abdampfen des Lösungsmittels erwies sich als unbedingt erforderlich, damit sich das Gleichgewicht im Schichtzwischenraum einstellen konnte. Wenn die Verdunstung des Lösungsmittels zu rasch erfolgte, schied sich am Rand des Präparategläschens Alkanol aus. Daher wurde in allen Fällen nach dem Eindampfen des Lösungsmittels nochmals dem Präparat eine kleine Menge Aceton

zugegeben und der Eindampfvorgang wiederholt. Das Ganze mußte unter Umständen so oft wiederholt werden, bis kein freier Alkanol mehr zu erkennen war. Dann wurde die trockene Probe gut verrieben und im geschlossenen Gefäß 24 Stunden getempert. In zweimaliger Folge wurde die Probe erneut verrieben und jeweils wieder getempert. Zuletzt wurde die Schichteinlagerungsverbindung langsam abgekühlt (5°C pro Stunde), um ein Einfrieren metastabiler Zustände zu verhindern.

Zur Bestimmung des Phasendiagrammes wurden von n-Decylammonium-Beidellit Alkanolkomplexe mit n-Decanol und mit n-Octadecanol mit verschiedenem Gehalt an entsprechendem Alkanol hergestellt. Von diesen Präparaten wurden dann die Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

n-Decanolkomplex von n-Decylammonium-Beidellit

In der Abb. 55 ist das für diesen Alkanolkomplex ermittelte Phasendiagramm dargestellt. Neben reinen Phasen treten hier auch Phasengemische auf. Die Phasengrenzen sind idealisiert dargestellt. In Wirklichkeit sind an den Phasengrenzen Überstrukturen von geordneten "mixed layer" Alkanolkomplexen zu erwarten. Einen Hinweis darauf geben die stark verbreiterten Reflexe der 001-Interferenzen.

Die Angabe der Alkanolgehalte bei den verschiedenen Phasen bezieht sich stets auf die dem Schichtsilicat angebotene Menge Alkanol. Die untere Grenze des Alkanolgehaltes gibt auf jeden Fall die untere Grenze des Stabilitätsbereiches der entsprechenden Phase wieder. Innerhalb der Beständigkeitsbereiche der einzelnen Phasen läßt sich keine genaue

Aussage darüber machen, wieviel freier Alkanol neben der betreffenden Phase existiert.

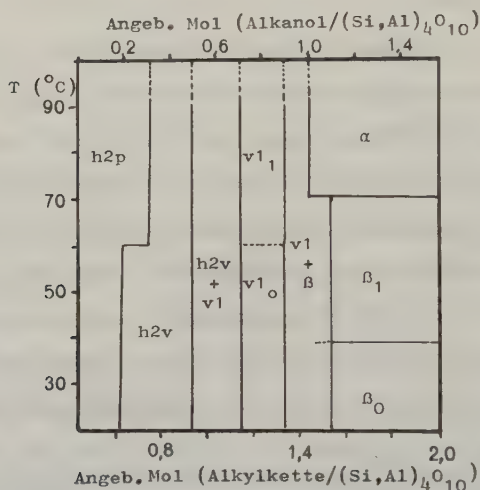


Abb. 55: Phasendiagramm des Systems n-Decylammonium-Beidelit und n-Decanol. Die Angabe der Zusammensetzung bezieht sich auf die angebotene Menge Alkanol

An reinen Phasen können unterschieden werden^{§)}:

1. Bei Raumtemperatur: Bis zu einem Gehalt von 0,2 Mol Alkanol/(Si,Al)₄O₁₀ existiert die h2p-Phase (d = 17,6 Å). Zwi-

§) Die Nomenklatur, die zur Beschreibung der einzelnen Phasen verwendet wird, entspricht dem Vorschlag von Weiss et.al.¹⁰⁴⁾
h2p-Phase: Doppelschicht flachliegender Alkylketten mit der Ebene der C-C-Bindungen parallel zur Silicatschicht.
h2v-Phase: Doppelschicht flachliegender Alkylketten mit der Ebene der C-C-Bindungen senkrecht zur Silicatschicht.
v1-Phase: Monomolekulare Schicht von Alkylketten, Längsachse senkrecht zur Silicatschicht.

schen 0,2 und 0,5 Mol Alkanolgehalt ist die h2v-Phase ($d = 18,6 \text{ \AA}$) beständig. Im Bereich von 0,7 - 0,9 Mol Alkanol pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ kann eine v1-Phase ($d = 27 \text{ \AA}$) gefaßt werden. Hier stehen die Alkylketten in einer monomolekularen Schicht senkrecht zur Silicatschichtebene. Bei einem Alkanolgehalt von mehr als 1,1 Mol ist bereits die β -Phase beständig.

2. Bei erhöhter Temperatur kommt es zu einer Verbreiterung des Existenzbereiches der h2p-Phase auf Kosten der h2v-Phase. Weiter ist eine Umwandlung der v1₀-Phase in eine v1₁-Phase zu erkennen. Der Existenzbereich der α -Phase ist etwas größer als der der β -Phasen. Er umfaßt Alkanolgehalte von 1,0 und mehr Alkanolmoleküle/ $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes für vier verschieden zusammengesetzte Alkanolkomplexe ist in der Abb. 56 dargestellt.

n-Octadecanolkomplex von n-Decylammonium-Beidellit

Das ermittelte Phasendiagramm (Abb. 57) ist dem des n-Decanolkomplexes von n-Decylammonium-Beidellit ähnlich. Zusätzlich tritt hier noch eine γ -Phase auf. Bis 0,25 Mol angebotenen Alkanol ist die h2p-Phase beständig, im Bereich von 0,25 - 0,45 Mol Octadecanol/ $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ existiert die h2v-Phase, bei höheren Octadecanolgehalten ist die γ -Phase beständig. Bei höherer Temperatur ist ebenfalls eine Erweiterung des Existenzbereiches der h2p-Phase auf Kosten der h2v-Phase zu erkennen. Innerhalb der v1-Phasen ist eine Umwandlung zu erkennen nach



Diese beiden Phasen unterscheiden sich im Schichtabstand um $2,5 \text{ \AA}$.

Die α -Phase ist bereits ab Octadecanolgehalten von $0,75 \text{ Mol}$ beständig; allerdings wird hier nicht der maximal mögliche Schichtabstand der α -Phase ($d = 42,1 \text{ \AA}$) erreicht, sondern der einer Phase α_1 ($d = 40,7 \text{ \AA}$). Die γ -Phase wandelt sich entweder in eine $v1$ -Phase bei kleineren Alkanolgehalten oder in eine β -Phase bei höherem Gehalt an Octadecanol um. Für einige charakteristische Zusammensetzungen ist die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände in der Abb. 58 dargestellt. Auffallend ist hier bei einem Gehalt von $0,8 \text{ Mol Octadecanol}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ die im Temperaturbereich zwischen 50 und 65°C auftretende Entmischung in β - und $v1$ -Phase.

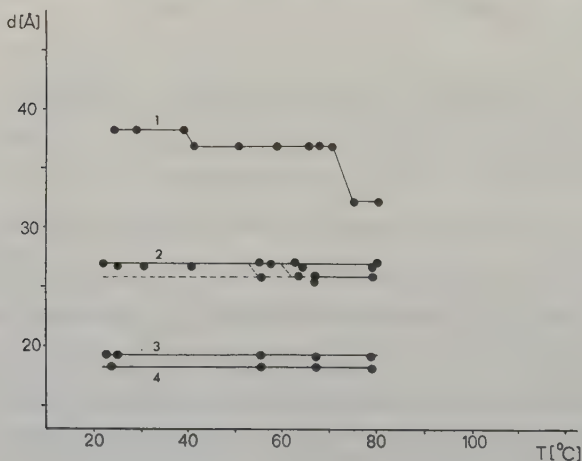


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Decanolkomplexen des n-Decylammonium-Beidellit; Gehalt an Decanol in $\text{Mol}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$: Kurve 1 = $1,6$, 2 = $0,9$, 3 = $0,4$, 4 = $0,2$

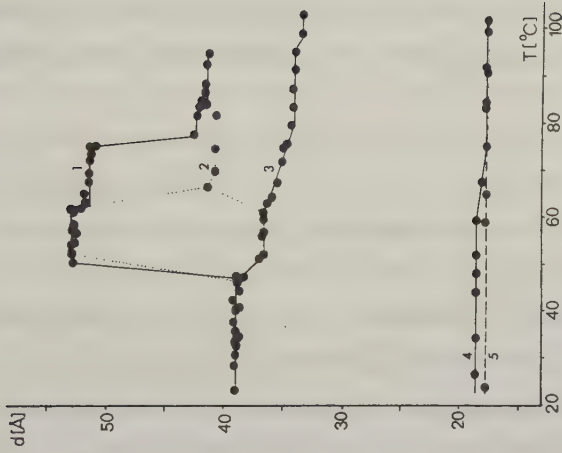


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von Octadecanolkomplexen von Decylammonium-Beidellit. Gehalt an Octadecanol in $\text{Mol}/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$: Kurve 1 = 1,6, 2 = 0,8, 3 = 0,6, 4 = 0,3 und 5 = 0,2.

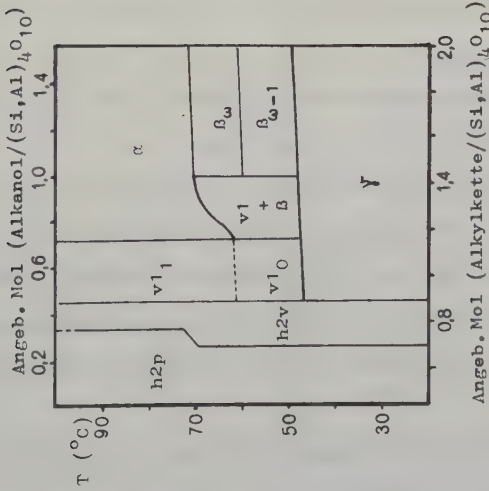


Abb. 57: Phasendiagramm des Systems n-Decylammonium-Beidellit und n-Octadecanol. Die Angabe der Zusammensetzung bezieht sich auf die angebotene Menge an Alkanol

3.15. Versuch zur Bestimmung der eindimensionalen Elektronendichte-
verteilung im Schichtzwischenraum des 11-Brom-
-Undecanol-1-Komplexes von n-Decylammonium-Vermiculit

In den letzten Jahren wurde von einigen Autoren versucht, mit orientierten Texturpräparaten oder Vermiculit-Einkristallen durch Auswertung von (001)-Interferenzen in einer eindimensionalen Fourieranalyse nähere Angaben über die Anordnung organischer Moleküle im Schichtzwischenraum zu erhalten^{76,77,78}). Solche Untersuchungen führen jedoch selten zu eindeutigen Ergebnissen. Die Ursache dazu ist teilweise in der zu geringen Ordnung der Einkristalle infolge von Deformationen bzw. Parallelverschiebungen der Schichten, in Inhomogenitäten der Beladung der einzelnen Schichtzwischenräume als Folge uneinheitlicher Schichtladung und in der vermutlich großen Beweglichkeit der Moleküle im Schichtzwischenraum zu suchen.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Projektion der Elektronendichte eines Alkanolkomplexes auf die Schichtnormale zu erhalten. Da der Beitrag der Moleküle im Schichtzwischenraum infolge elektronenarmer Atome nur klein ist im Vergleich zum Beitrag der Silicatschicht selbst, wurde als Alkanol 11-Brom-Undecanol-1 eingesetzt. Das stark streuende Bromatom sollte in der Elektronendichteprojektion gut sichtbar sein.

Ein ausgesuchter n-Decylammonium-Vermiculit-Einkristall (1mm x 0,2 mm Leiste) wurde in einem Markröhrchen zunächst sorgfältig bei 10^{-4} Torr und 65 °C getrocknet, dann mit

einem Überschuß an 11-Brom-Undecanol-1 gequollen und der überschüssige Alkohol nach einer Temperzeit von 48 Stunden vorsichtig abgesaugt. Von diesem Präparat wurden Weissenberg-Aufnahmen der (h0l)-Ebene angefertigt. Daraus konnten 28 (00l)-Reflexe vermessen werden. Der Schichtabstand des Präparats betrug $34,0 \text{ \AA}$, d.h. die Auflösung war etwa $1,2 \text{ \AA}$. Für die Berechnung der eindimensionalen Fourier-Synthese wurden zunächst die Parameter der Atome der Silicatschicht festgelegt (Tab. 29). Dann wurden durch Variation der Parameter der Atome des Schichtzwischenraums die Strukturfaktoren optimiert. Der beste Richtigkeitsquotient lag bei 19,5 % (ohne Absorptions- und Temperaturfaktor). In der Tab. 30 werden die vorgegebenen und berechneten Strukturfaktoren angegeben.

Tab. 29: Atomparameter z der Atome der Silicatschicht

Atomsorte	Besetzungsdichte	Atomparameter z
Mg	2,4	0,0000
Al ₁	0,6	0,0000
O ₁	3,0	+ 0,0306
O ₂	3,0	- 0,0306
Si ₁	1,55	+ 0,0810
Si ₂	1,55	- 0,0810
Al ₂	0,45	+ 0,0810
Al ₃	0,45	- 0,0810
O ₃	3,0	+ 0,0986
O ₄	3,0	- 0,0986

Tab. 30: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren F

001	F _{beob}	F _{ber}	001	F _{beob}	F _{ber}
1	75	116	15	28	-25
2	63	88	16	42	-24
3	39	39	17	71	-70
4	22	19	18	44	-28
5	21	-21	19	26	-13
6	26	-43	20	17	-21
7	39	-42	21	25	24
8	25	-12	22	33	41
9	51	48	23	28	22
10	86	84	24	42	45
11	78	80	25	39	40
12	79	73	26	29	17
13	41	28	27	30	30
14	4	-10	28	24	25

Das Ergebnis der Fourierprojektion ist in der Abb. 59 dargestellt. Man erkennt, daß die Si- und O-Maxima der Tetraederschicht erwartungsgemäß nicht mehr aufgelöst sind. Sie wären in einem Abstand von $0,57 \text{ \AA}$ zu erwarten gewesen. Es ist bei einer derartig kleinen Auflösung fraglich, ob die einzelnen Maxima im Schichtzwischenraum noch sinnvoll zu deuten sind. Insgesamt fällt auf, daß der mittlere Abstand der Maxima zueinander im Mittel $1,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ beträgt. Dieser Wert wäre mit der Projektion eines C-C-Abstandes einer Alkylkette auf deren Achse im Einklang, so daß man versuchen kann, das Ergebnis eingehender zu diskutieren. Hier ergibt sich aber gleich ein Problem. Zwei in ihrer Höhe herausragende Maxima liegen bei $z = 0,32$ und $z = 0,68$.

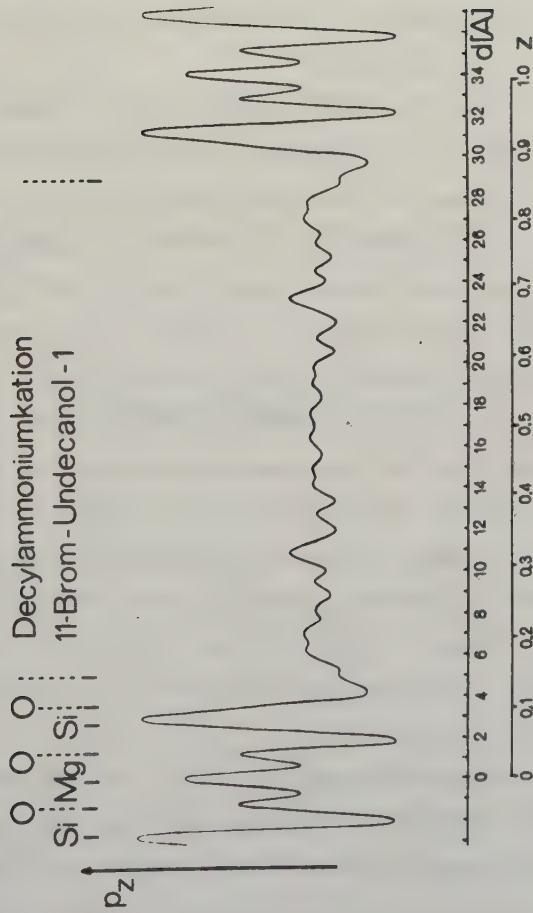


Abb. 59: Eindimensionale Elektronendichteverteilung des n-11-Brom-undecanol-1-Komplexes von n-Decylammonium-Vermiculit in der Projektion auf die Schichtnormale

Man sollte erwarten, daß diese von den Bromatomen herrühren. Wenn dem so ist, dann ergibt sich, daß das in der Alkanolkette endständige Brom nicht in einer einfachen Alkanoldoppelschicht eingebaut sein kann. Die Ketten sollten in irgendeiner Weise rückgefaltet, oder aus ihrer Lage an der Silicatschicht verschoben sein.

Bei einer Rückfaltung der Alkanolkette müßte diese an den C-Atomen 9 und 10 ihren größten Abstand von der Silicatschicht erreichen. Der Schichtabstand sollte von der Kettenpaarung $n_c + n_c$ bestimmt werden, die bei dem ohnehin höhergeladenen Vermiculit bereits etwas häufiger ist (11 %). Die endständigen Methylgruppen der Kationen sollten dabei etwas verzahnt sein.

Anders lassen sich die gefundenen Maxima deuten, wenn man annimmt, daß neben den Alkylammoniumkationen die Oberfläche der Silicatschicht von Wassermolekülen belegt ist. Der bromierte Alkanol kommt mit seiner OH-Gruppe erst über dieser Wasserschicht zu liegen; seine Längsachse steht senkrecht zur Schichtebene. Der Schichtabstand müßte auch hier von der senkrecht stehenden Kettenpaarung der n-Decylammonium-Kationen bestimmt werden.

Bei beiden Deutungsmöglichkeiten bleibt unklar, weshalb in diesen Strukturmodellen Hohlräume entstehen sollten, die bei etwas anderer Anordnung nicht vorhanden sein müßten. Es könnte aber auch sein, daß die Hohlräume durch Wasser-Cluster aufgefüllt sind. Offensichtlich reicht die Auflösung nicht aus. Eingehendere Diskussion der Ergebnisse bleibt damit pure Spekulation.

4. Anhang

4.1. Tabellen

In den Tabellen 31 - 36 sind die Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten zusammengestellt. Dabei wurden folgende Abkürzungen gewählt: n_a = C-Atomzahl der Alkanolketten; H = Hectorit (Californien); G = Montmorillonit (Geisenheim); C = Montmorillonit (Cypern); B = Beidellit (Unterrupsroth) und V = Vermiculit (Südafrika).

Tab. 31: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von n-Octylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2			25,4	25,4	
4		24,7	23,6	24,2	
6			26,6	27,2	30,7
8			31,0	31,8	34,2
10			36,8	36,0	38,1
12			41,3	41,2	41,9
14				45,0	45,1
16				37,8	
18				32,8	

Tab. 32: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von
n-Decylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2		25,9	25,7	25,8	
4		26,0	26,0	26,0	27,7
6	32,1	27,2	26,8	26,9	30,8
8			31,3	31,5	33,6
10			37,9	37,8	37,6
12			42,6	42,2	41,1
14			46,8	46,5	44,9
15				48,5	
16			51,4	50,2	47,8
17				52,6	
18				38,3	45,7
20				35,5	33,6
22			37,1	36,9	33,6
23				36,3	
24			45,2	50,0	50,6
26			48,6	54,0	

Tab. 33: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von
n-Dodecylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2		30,9	28,8	27,8	
3		29,2	29,6	27,6	28,2
4	27,6	30,0	28,0	27,9	29,9
5		30,2	27,5	28,0	31,2
6	27,2	29,4	27,4	27,8	32,2
7		28,7	28,4	29,0	33,6
8	29,4	31,2	31,5	33,1	36,1
9		32,8	34,6	36,0	
10	32,8	36,0	39,0	39,5	40,5
11			40,9	40,9	41,3
12	43,4	43,2	43,5	43,5	43,7
13					45,2
14	48,1		47,7	47,5	47,3
15	50,5			48,5	49,9
16	53,0	54,0	52,1	51,9	50,5
17				54,4	52,9
18	56,4		56,0	56,8	53,0
20		62,3	41,5	34,9	48,4
22		66,9	43,8	42,0	51,5
24		46,9	40,5		52,9
26		49,5	42,7	43,1	58,0

Tab. 34: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von
n-Tetradecylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2		30,4	30,0	30,0	
4		29,0	29,8	30,0	31,6
6	28,3	27,9	31,1	31,0	34,6
8		30,8	31,6	32,8	37,6
9				35,6	
10	34,6	35,4	40,1	40,8	41,8
11				42,8	
12		44,8	45,8	45,0	45,8
13				47,2	
14	49,3	49,3	48,8	48,6	48,7
15				50,3	
16	52,7	52,9	53,2	51,8	49,6
17				54,8	
18		56,9	58,9	57,2	54,4
19				59,2	
20	41,6	60,2	63,5	61,5	56,7
22			67,1	65,8	44,7
23				67,4	
24	41,6	45,5		47,2	55,5
26	43,9	47,2	47,3	48,0	43,0

Tab. 35: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von
n-Hexadecylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2		32,0	30,6	31,0	
4	30,4	31,2	31,8	32,0	33,1
6	29,0	31,1	31,6	32,5	36,3
8	30,5	32,2	33,8	34,7	40,6
10	32,4	36,4	42,4	43,1	45,6
12	47,4	47,6	47,7	47,0	48,0
14		50,4	50,4	51,7	50,5
16	53,0	53,3	52,9	52,6	52,0
18			58,9	57,5	57,3
20		62,5	62,5	63,0	60,3
22			67,3	67,2	59,2
23				66,5	
24		70,6	70,7	71,6	59,3
26		49,1		72,8	61,0

Tab. 36: Schichtabstände der n-Alkanolkomplexe von
n-Octadecylammonium-Schichtsilicaten

n_a	H	G	C	B	V
2		33,0	33,0	33,5	
4	31,6	32,2	32,5	33,6	33,5
6	31,3	32,1	32,0	35,6	38,0
8	31,3	34,3	34,5	35,9	41,1
10	33,8	36,8	43,3	44,6	45,3
12		48,3	48,4	48,8	52,2
14		54,5	53,3	52,2	53,1
16			55,2	55,0	56,8
18	57,0	57,5	58,0	58,0	57,4
19				59,9	
20			60,2	59,5	55,3
22		67,4	66,7	67,2	65,4
24			70,7	71,4	65,7
26			73,1	73,6	

Tab. 37: Schichtabstände $d_{\beta i}$ der n-Alkanolkomplexe von
n-Alkylammonium-Beidellit

n_c	n_a	k_o	$d_{\beta 0}$	$d_{\beta 1}$	$d_{\beta 2}$	$d_{\beta 3}$	$d_{\beta 4}$	$d_{\alpha 1}$
10	10	0	38,0	36,8				32,0
10	12	0	42,8	41,5	40,0			34,0
10	14	2	46,5	45,5	44,2			36,6
10	16	2	50,2	49,0	48,0			38,0
10	18				52,6	51,3		42,1
14	10	1	42,6	41,7				36,2
14	11	1	42,8	41,6				37,6
14	12	1	45,0	44,0	42,8			38,9
14	13	1	46,2	45,0	44,2			39,1
14	14	0	48,6	47,8	47,0	45,8		40,4
14	15	0	50,6	49,8	49,0	47,8		41,5
14	16	1	52,0	51,0	50,0	48,9		42,2
14	17	1	54,8	53,4	52,6	51,1		43,2
14	18	1	57,3	56,2	55,0	54,0		43,8
14	19	2	59,3	58,0	57,0	56,1		44,2
14	20	2	61,4	60,0	58,8	58,0		44,0
14	22	2	65,8	65,0	63,0		61,0	45,8
14	23	3	67,8	66,8	65,4	64,0	62,4	46,6
14	24						63,8	48,2
14	26					69,2	67,7	51,6

Tab. 37 (Fortsetzung):

n_c	n_a	k_o	d_{Bo}	d_{B1}	d_{B2}	d_{B3}	d_{B4}	$d_{\alpha 1}$
18	12	2	48,8	47,6	46,2			39,2
18	14	1	52,2	51,1	49,2			41,2
18	16	1	55,0	54,3	53,0	52,0		43,2
18	18	0	58,0	56,9	55,8	54,3		44,3
18	20	1	62,2	61,1	60,0	58,7		44,2
18	22	1	67,8	66,9	65,9	64,3		48,4
18	24	2	71,3	70,2	69,3	68,4	67,0	48,4
18	26	3	75,0	74,3	73,4	72,0	70,2	50,6
16	10	3	42,4	41,6				36,6
16	12	1	47,0					39,3
16	14	1	49,5	48,6	47,8	46,8		40,8
16	16	0	53,2	52,0	50,8	50,0		42,0
16	18	1	57,0		54,2	53,5		43,6
16	20	1	62,2	61,1	60,2	59,0		43,1
16	24	3	70,2	68,8	67,6	66,5	65,0	47,6
12	10	2	38,4	37,2				34,6
12	12	0	43,4	42,2	40,5			36,5
12	14	1	47,5					40,1
12	16	1	51,9					43,5
12	18	2	56,8			53,2		42,6
12	20							42,6

4.2. Abbildungen

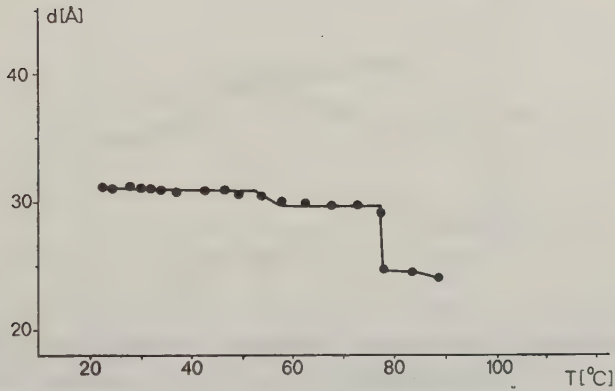


Abb. 60: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Octanolkomplexes von n-Octylammonium-Beidellit

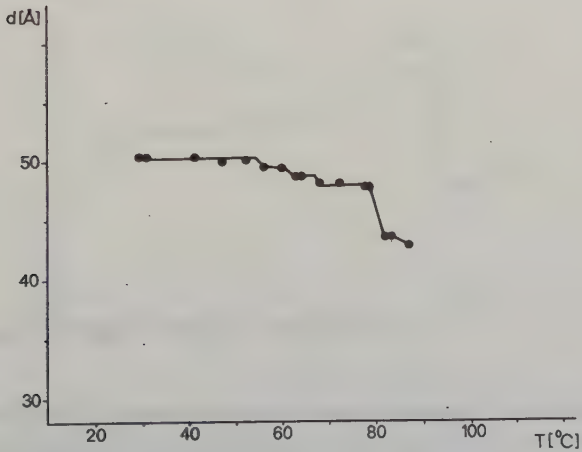


Abb. 61: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Pentadecanolkomplexes von n-Pentadecylammonium-Beidellit

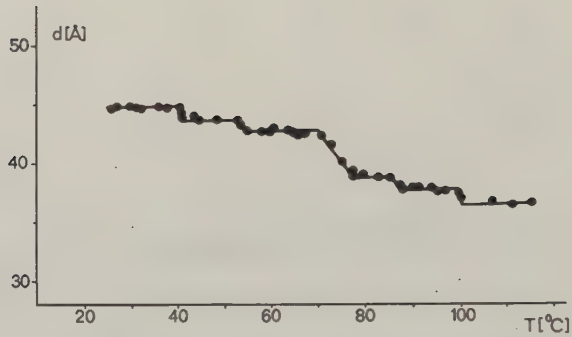


Abb. 62: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Dodecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

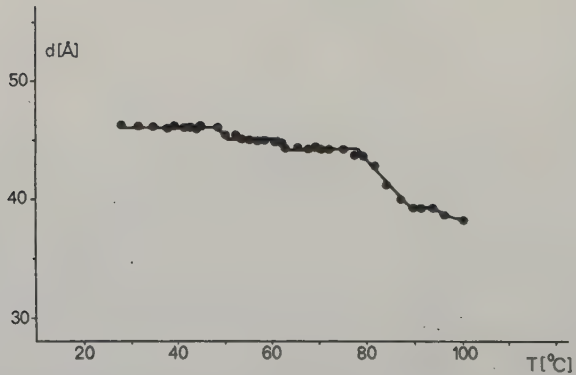


Abb. 63: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Tridecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

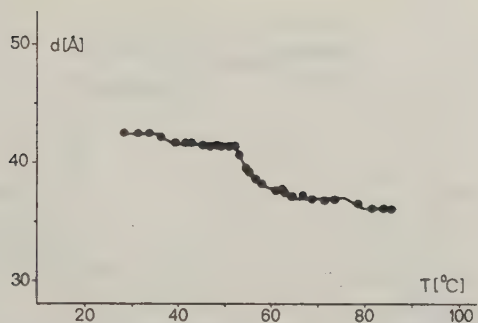


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Undecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

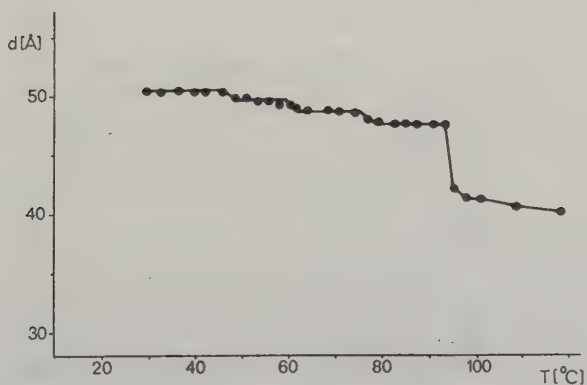


Abb. 65: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Pentadecanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

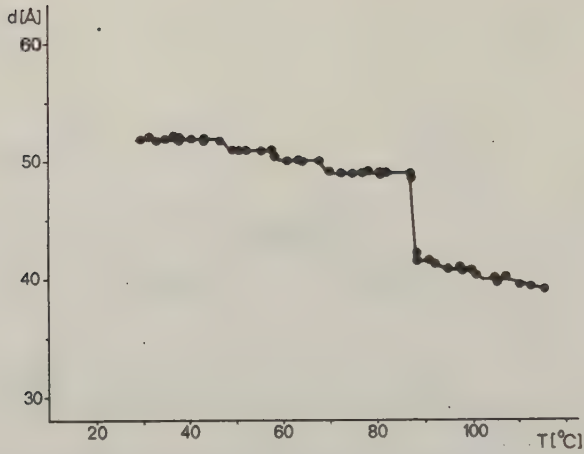


Abb. 66: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Hexadecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

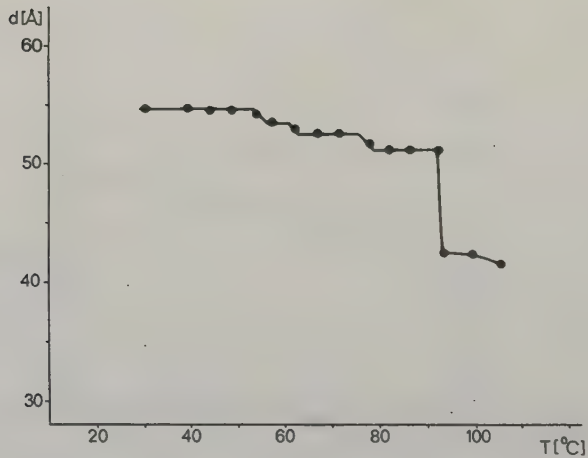


Abb. 67: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Heptadecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

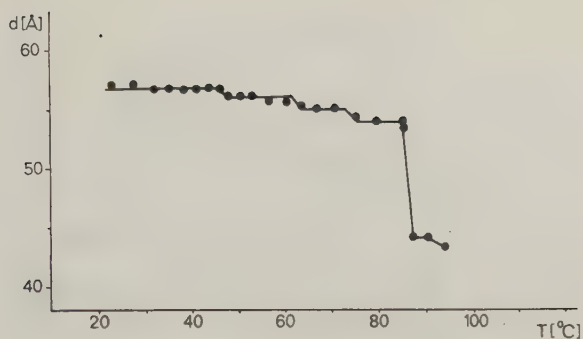


Abb. 68: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Octadecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

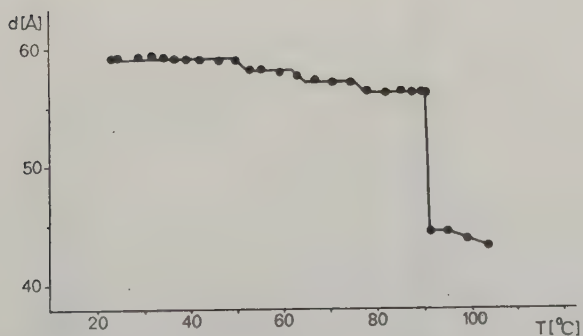


Abb. 69: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Nonadecanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

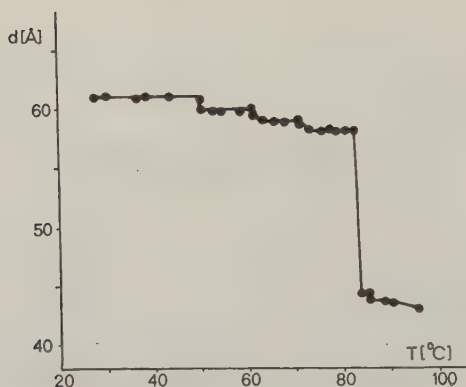


Abb. 70: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Eicosanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

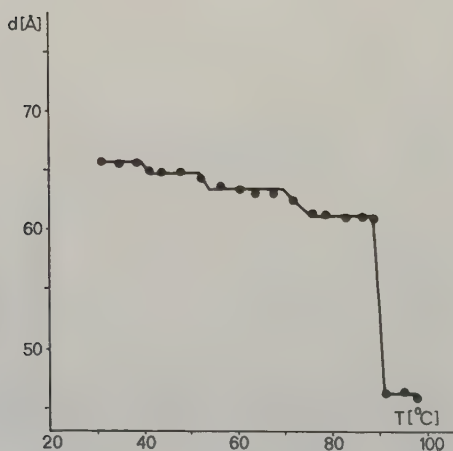


Abb. 71: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Docosanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

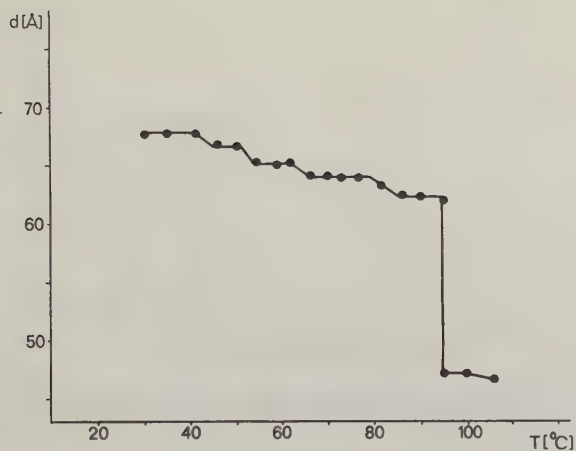


Abb. 72: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Tricosanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

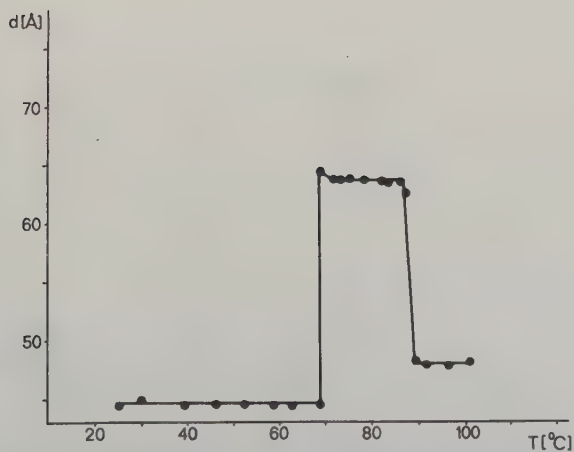


Abb. 73: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Tetracosanolkomplexes von n -Tetradecylammonium-Beidellit

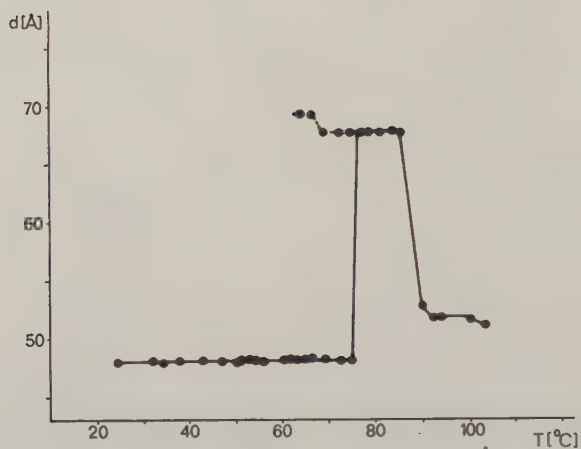


Abb. 74: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Hexacosanolkomplexes von n-Tetradecylammonium-Beidellit

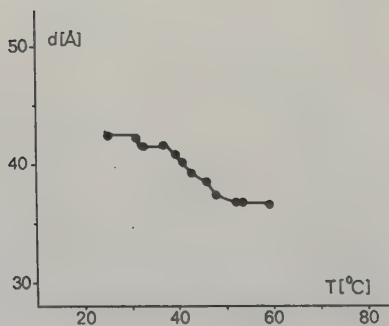


Abb. 75: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Decanolkomplexes von n-Hexadecylammonium-Beidellit

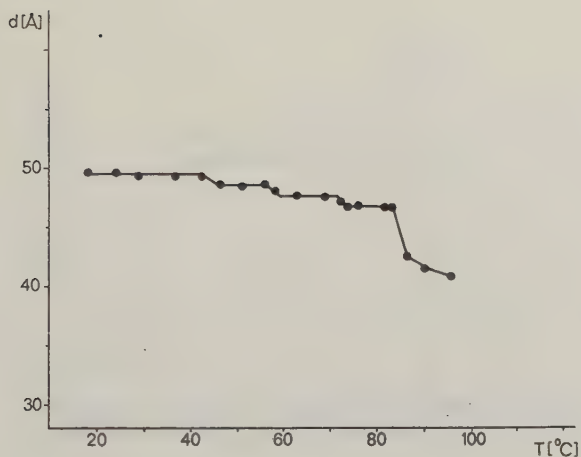


Abb. 76: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Tetradecanolkomplexes von n-Hexadecylammonium-Beidellit

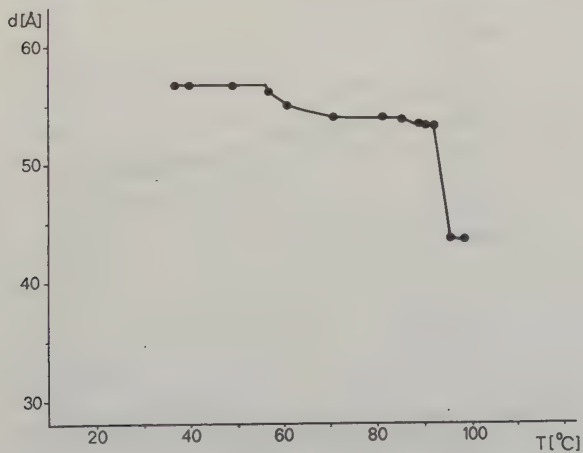


Abb. 77: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Octadecanolkomplexes von n-Hexadecylammonium-Beidellit

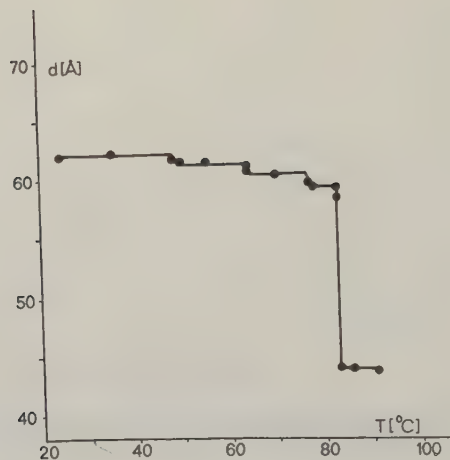


Abb. 78: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des *n*-Eicosanolkomplexes des *n*-Hexadecylammonium-Beidellit

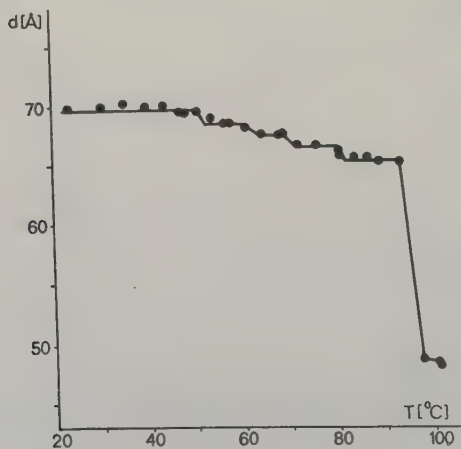


Abb. 79: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des *n*-Tetracosanolkomplexes von *n*-Hexadecylammonium-Beidellit

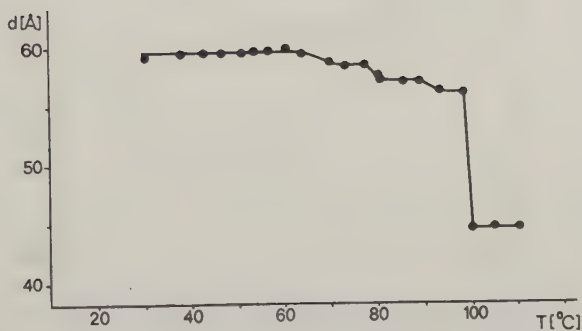


Abb. 80: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Nonadecanolkomplexes von n -Octadecylammonium-Beidellit

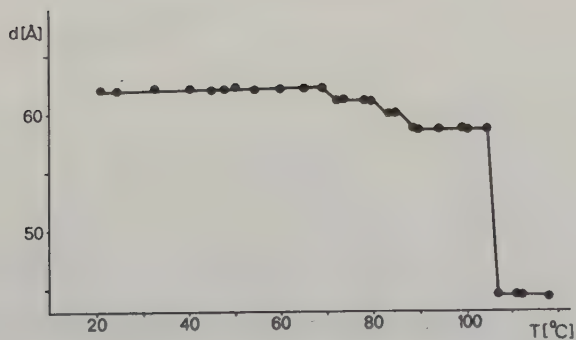


Abb. 81: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n -Eicosanolkomplexes von n -Octadecylammonium-Beidellit

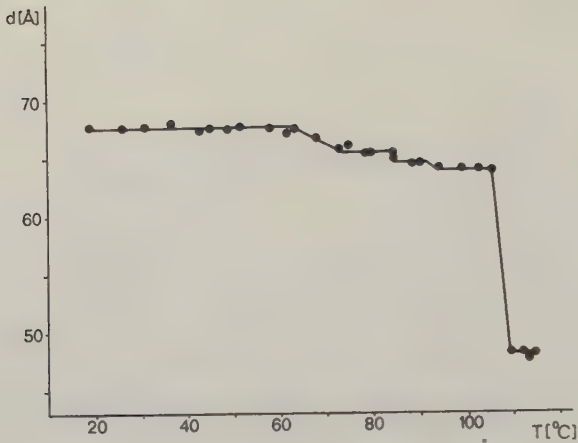


Abb. 82: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Docosanolkomplexes von n-Octadecylammonium-Beidellit

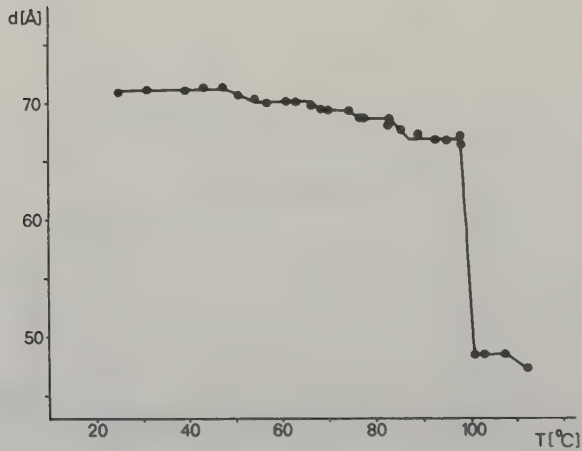


Abb. 83: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Tetracosanolkomplexes von n-Octadecylammonium-Beidellit

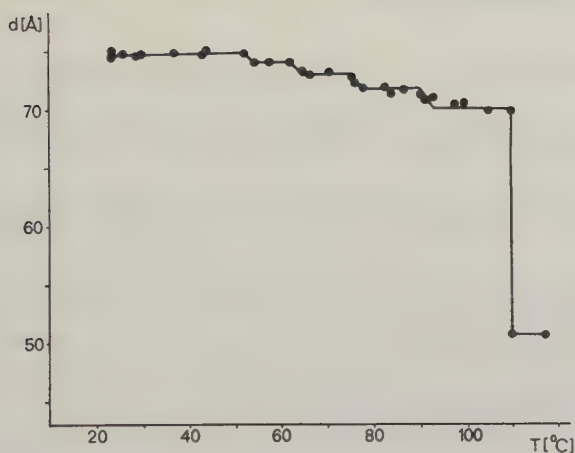


Abb. 84: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Hexacosanolkomplexes von n-Octadecylammonium-Beidellit

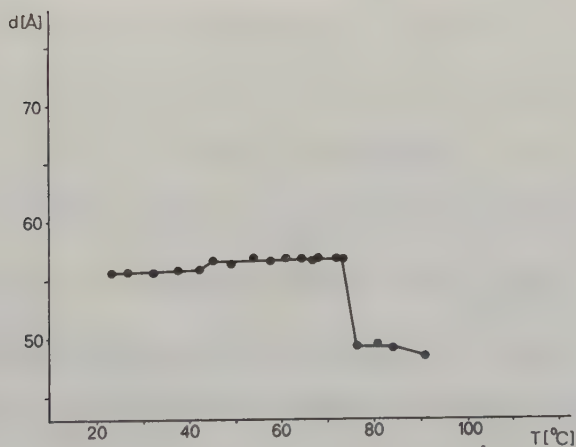


Abb. 85: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des n-Hexacosanolkomplexes von n-Undecylammonium-Beidellit

Literaturverzeichnis

- 1) D.H. Renecker, J. Pol. Sci. 59, 39 (1962)
- 2) R. Hosemann, W. Wilke und F.J. Balta Calleja, Acta Cryst. 21, 118 (1966)
- 3) R. Hosemann, H. Cackovic und W. Wilke, Naturwiss. 54, 278 (1967)
- 4) W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 189, 14 (1963)
- 5) W. Pechhold, U. Eisele, G. Knauss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 196, 17 (1964)
- 6) W. Pechhold, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 228, 1 (1968)
- 7) W. Pechhold, W. Dollhopf und A. Engel, Acustica 17, 61 (1966)
- 8) W. Pechhold und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216/17, 235 (1967)
- 9) W. Pechhold und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 955 (1970)
- 10) Müller, Proc. Roy. Soc. 138, 514 (1932)
- 11) Bernal, Nature 129, 870 (1934)
- 12) Y. Kakiuchi, J. Phys. Soc. Japan 6, 313 (1951)
- 13) Ott, Z. Phys. Chem. 193, 218 (1944)
- 14) A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 248, 968 (1971)
- 15) G. Lagaly und A. Weiss, Angew. Chem. 83, 580 (1971)
- 16) G. Lagaly und A. Weiss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 248, 979 (1971)
- 17) G. Lagaly und A. Weiss, Proceedings Int. Clay Conf., Madrid 1972, 637

- 18) A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 237, 266, (1970)
- 19) A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216/17, 356 (1967)
- 20) A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 243, 48 (1971)
- 21) G. Lagaly und A. Weiss, Z. Pflanzenernähr. u. Bodenkunde, 130, 9 (1971)
- 22) D.M.C. MacEwan, in "The X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals", Ed. G. Brown, Mineral. Soc. London 1961
- 23) A. Weiss, Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie 17, 583 (1966)
- 24) A. Weiss, in Eglinton and Murphy, Organic Geochemistry, Springer Verlag 1969, 737 - 781
- 25) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. Kristallog. 86, 340 (1933)
- 26) C.E. Marshall, Z. Kristallog. 91, 433 (1935)
- 27) E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallog. 98, 299 (1937)
- 28) S.B. Hendricks, J. Geol. 50, 276 (1942)
- 29) G. Lagaly und A. Weiss, Proc. Int. Clay Conf. Mexico 1975, Appl. Publ. Ltd., Wilmette, Ill. 1976
- 30) A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 238, 485 (1970)
- 31) A. Weiss, Angew. Chem. 75, 113 (1963)
- 32) A. Weiss, G. Lagaly, H. Stange, M. Taramasso, Israel J. Chem. 8, 399 (1970)
- 33) H. Stange, Dissertation, München 1973
- 34) G.W. Brindley and S. Ray, Am. Mineral. 49, 106 (1964)

- 35) G. Pfirrmann, G. Lagaly, A. Weiss, Clays Clay Minerals 21, 239 (1973)
- 36) P. Brunner, Dissertation, München 1977
- 37) G. Lagaly, S. Fitz, A. Weiss, Progr. Colloid Polym. Sci. 57, 54 (1975)
- 38) G. Lagaly, S. Fitz, A. Weiss, Clays Clay Minerals 23, 45 (1975)
- 39) G. Lagaly, Angew. Chem. 88, 628 (1976)
- 40) A. Weiss, A. Mehler, G. Koch und U. Hofmann, Z. Anorg. allgem. Chem. 284, 247 (1956)
- 41) A. Weiss, A. Mehler und U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 435 (1956)
- 42) Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- 43) E.P. Abraham, E.L.R. Mowat and J.C. Smith, Soc. 1937, 948
- 44) M.G.J. Beets und W. Meerburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 414 (1953)
- 45) Brauer, Handbuch der Präp. Anorg. Chemie, Stuttgart 1960
- 46) Armin Weiss, E. Michel und Alarich Weiss, in D. Hadzy u. H.W. Thompson: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1957
- 47) J.F. Danielli, H. Dawson, J. Cell. Comp. Physiol. 5, 495 (1935)
- 48) W.W. Emerson, Nature 180, 48 (1957)
- 49) A.McL. Mathieson and G.F. Walker, Am. Mineral. 39, 231 (1954)
- 50) H. Shirozu and S.W. Bailey, Am. Mineral. 51, 1124 (1966)
- 51) R. Löwede, priv. Mitteilung (1967)
- 52) G. Wobser und P. Hägele, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 896 (1970)

- 53) G. Wobser und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 985 (1970)
- 54) H. Scherr, P.C. Hägele und H.P. Grossmann, Colloid Polym. Sci. 252, 871 (1974)
- 55) L. Beck und P.C. Hägele, Colloid Polym. Sci. 254, 228 (1976)
- 56) S. Blasenbrey und W. Pechhold, Ber. Bunsenges. 74, 784 (1970)
- 57) P.C. Hägele und W. Pechhold, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 977 (1970)
- 58) W. Pechhold, E. Liska, H.P. Grossmann, P.C. Hägele, Pure Appl. Chem., in Druck
- 59) W. Pechhold, M.E.T. Hauber and E. Liska, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 251, 818 (1973)
- 60) G. Lagaly und A. Weiss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 237, 364 (1970)
- 61) Piesczek, Strobl, Malzahn, Acta Cryst. B30, 1278 (1974)
- 62) A.E. Smith, J. Chem. Phys. 21, 2229 (1953)
- 63) H. Baur, Colloid Polym. Sci. 252, 899 (1974)
- 64) H. Baur, Colloid Polym. Sci. 252, 641 (1974)
- 65) H. Baur, Progr. Colloid Polym. Sci. 58, 1 (1975)
- 66) H. Baur, Colloid Polym. Sci. 254, 217 (1976)
- 67) E. Stuke, priv. Mitteilung (1976)
- 68) G. Lagaly, E. Stuke und A. Weiss, Progr. Colloid Polym. Sci. 60, 102 (1976)
- 69) G.I. Asbach und H.G. Kilian, Ber. Bunsenges. 74, 814 (1970)
- 70) A. Weiss, A. Scholz und U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 429 (1956)

- 71) A. Weiss, K. Hartl, U. Hofmann, Z. Naturforsch. 12b, 351, 669 (1957)
- 72) P.C. Hägele, Thesis Ulm (1972)
- 73) W. Pechhold, priv. Mitteilung (1976)
- 74) D. Chapman, The Structure of Lipids, London 1965
- 75) R. Tettenhorst and R.C. McGuire, Am. Mineral. 55, 735 (1970)
- 76) W.D. Johns and P.K. Sen Gupta, Am. Mineral. 52, 1706 (1967)
- 77) J.M. Serratosa, J.A. Martin-Rubi and J.A. Rausell-Colom, Clays Clay Minerals 22, 87 (1974)
- 78) J.A. Rausell-Colom and V. Fornes, Am. Mineral. 59, 790 (1974)
- 79) A. Keller, A. O'Connor, Disc. Faraday Soc. 25, 114 (1958)
- 80) E.W. Fischer, Z. Naturforsch. 14a, 584 (1959)
- 81) A. Peterlin and E.W. Fischer, Z. Phys. 159, 272 (1960)
- 82) A. Peterlin, J. Appl. Phys. 31, 1934 (1960)
- 83) F.P. Price, J. Chem. Phys. 31, 1679 (1959)
- 84) J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, J. Chem. Phys. 31, 1680 (1959)
- 85) J.I. Lauritzen and J.D. Hoffman, J. Research NBS 64A, 73 (1960)
- 86) J.I. Lauritzen and J.D. Hoffman, J. Research NBS 65A, 297 (1961)
- 87) F.P. Price, J. Polym. Sci. 42, 49 (1960)
- 88) F.P. Price, J. Chem. Phys. 35, 1884 (1961)
- 89) A. Weiss, G. Lagaly und S. Fitz, Angew. Chem. 86, 455 (1974)
- 90) G. Lagaly, S. Fitz, A. Weiss, Angew. Chem. 85, 915 (1973)

- 91) D.H. Everett and F.W. Smith, Trans. Faraday Soc. 50,
187 (1954)
- 92) H. Träuble, Naturwiss. 48, 277 (1971)
- 93) G. Lagaly und A. Weiss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 237,
364 (1970)
- 94) H. Träuble, Neurosciences Res. Prog. Bull. 2, 361 (1971)
- 95) Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Berlin 1971
- 96) R.H. Dowdy and M.M. Mortland, Clays Clay Minerals 27,
259 (1967)
- 97) W.L. German and D.A. Harding, Clay Minerals 8, 213 (1969)
- 98) R.W. Hoffmann and G.W. Brindley, Am. Mineral. 46, 450
(1961)
- 99) W.L. German and D.A. Harding, Clay Minerals 2, 167 (1971)
- 100) K.K. Bissada, W.D. Johns and F.S. Cheng, Clay Minerals
7, 155 (1967)
- 101) I. Barshad, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 16, 176 (1952)
- 102) D.M.C. MacEwan, Trans. Faraday Soc. 44, 349 (1948)
- 103) G.W. Brindley and M. Rustom, Am. Mineral. 43, 627 (1958)
- 104) A. Weiss, G. Lagaly, S. Fitz und P. Brunner (im Druck)

Lebenslauf

Am 11.2.1946	geb. in Eger/CSR als Sohn von Annelies und Herbert Fitz
1952 - 1957	Besuch der Volksschule in Teplitz
1957 - 1960	Besuch der Mittelschule in Teplitz
1960 - 1963	Besuch der Allgemein bildenden Schule in Teplitz/CSSR
Juni 1963	Schulabschluß und Umsiedlung aus der CSSR nach München
1963 - 1966	Besuch der Oberrealschule in München-Pasing
1966	Reifeprüfung
1966 - 1968	Wehrdienst
WS 1968/69	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Oktober 1970	Diplom - Vorprüfung
Juli 1972	Diplom - Hauptprüfung
August 1972 - - März 1973	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität
April 1973	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
September 1973- Dezember 1976	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Ab Januar 1977	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut für die Geschichte der Naturwissenschaften und Technik im Deutschen Museum, München

